

# Chemisches Zentralblatt.

1924 Band I.

Nr. 17.

23. April.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Werner Nagel**, *Carl Dietrich Harries* †. Nachruf. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 105—106.) JUNG.

**Fritz Evers**, *C. D. Harries' Arbeiten aus verschiedenen Gebieten*. Zusammenfassung der Harriesschen Arbeiten aus dem ersten Jahrzehnt seines Wirkens, im wesentlichen über ungesätt. Ketone. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 106—10. Siemensstadt.) JUNG.

**Rudolf Kotschau**, *Die Harriessche Reaktion*. Die Bedeutung des Ozonisationsverf. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 110—13. Hamburg.) JUNG.

**C. G. Santesson**, *Professor Robert Tigerstedt* †. Nachruf auf den bedeutenden Physiologen, Professor an der Universität Helsingfors. 28/2. 1853—2/12. 1923. (Skand. Arch. f. Physiol. 45. 1—6. Stockholm.) WOLFF.

**F. W. Aston**, *Atomarten und ihr Vorkommen auf der Erde*. Vf. gibt ein Schaubild wieder, welches die Häufigkeit des V. der 39 leichteren Elemente zeigt. Die Lithosphäre enthält etwa  $5,98 \cdot 10^{27}$  Grammatome, die Hydrosphäre  $1,45 \cdot 10^{24}$  u. die Atmosphäre  $5,29 \cdot 10^{21}$ . Die am häufigsten vorkommenden Elemente haben eine gerade Atomnummer. Dagegen zeigen die Elemente mit einer ungeraden Atomnummer eine gleichmäßige Häufigkeit ihres Vorkommens. Die Häufigkeit der einzelnen Isotopen ist für ein u. dasselbe Element nicht sehr verschieden. Das Verhältnis geht nicht unter  $1 : 10^3$  herunter, während die Häufigkeit der einzelnen Elemente im Verhältnis  $1 : 10^{14}$  stehen kann. (Nature 113. 393—95.) BECKER.

**O. Bobeek**, *Graphische Atomformeln*. Vf. entwickelt ein rein formales Schema über Atombau, das gewisse period. Eigenschaften wiedergibt, aber keinerlei Rücksicht nimmt auf die moderne Entw. der Physik. Die Arbeit hat zum derzeitigen Stand der Forschung keine Beziehung. Das Schema der kettenförmig gedachten u. wohl statisch gemeinten Modelle läßt noch für mehr unbekannte Elemente Platz als die Rutherford-Bohrsche Theorie. (Svensk Kem. Tidskr. 36. 40—48. 1924. Stockholm.) GÜNTHER.

**Frank Wigglesworth Clarke**, *Atomnummer oder Atomgewicht?* Der Aufsatz wendet sich gegen die, von der Intern. Kommission für die Chem. Elemente angenommene Definition des Elementes durch seine Atomnummer (Ordnungszahl), da diese auf noch nicht endgültig bewiesenen Hypothesen beruhe. Zur Charakterisierung eines Elementes muß die Gesamtheit seiner Eigenschaften dienen u. unter diesen das At.-Gew., als altbewährte Grundlage der Stöchiometrie, die Hauptrolle spielen. Die Beziehungen zwischen der grundlegenden Bedeutung des At.-Gew. u. den Tatsachen der Isotopie werden als noch nicht geklärt erörtert. (Science 69. 27—30. Washington, U. S. Geological Survey.) ARNDT.

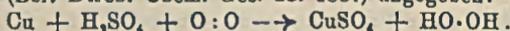
**A. Kiss**, *Die Strahlungshypothese der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit*. (Vgl. S. 1618). Literaturstudie über Theorie u. Experiment bei Gasrkk. (Chem. Weekblad 21. 26—31.) K. WOLF.

**H. Hartridge** und **F. J. W. Roughton**, *Eine Methode zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten sehr schnell verlaufender Reaktionen*. Vf. beschreibt einen App., der große Reaktionsgeschwindigkeiten zu bestimmen gestattet. Zwei unter Druckluft stehende Flüssigkeitsmengen werden in tangentialer Richtung in einen

Mischraum geleitet (diese Anordnung bedingt von mehreren beschriebenen das vollkommenste Mischen), den sie in dazu senkrechter Richtung durch ein zentral angebrachtes Rohr wieder verlassen. Von der Ausflußstelle an kann in jeder Entfernung in jedem Querschnitt nach irgendeiner Methode die Zus. des Gemisches bestimmt werden. — Es wird gezeigt, daß bei dem Mischen einer  $\frac{1}{100}$ -n. NaOH, gefärbt durch Phenolphthalein, mit einer  $\frac{1}{100}$ -n. HCl bei einer Ausflußgeschwindigkeit von 400 cm/sec. unter den gewählten Bedingungen 1% ungemischt bleiben, u. daß die Reaktionsgeschwindigkeit einer monomolekularen Rk. bis zu  $\frac{1}{100}$  Sek. genau gemessen werden kann. Die Genauigkeit wird nachgeprüft durch Abänderung der verschiedenen Versuchsbedingungen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 104. 376 bis 394. 1923. Cambridge, Univ.)

BEHRENDT.

Heinrich Wieland, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge VI.* (V. vgl. LIEBIGS Ann. 431. 301; C. 1923. III. 826). 1. Heinrich Wieland, August Wingler und Helene Rau, *Über die Sauerstoffaktivierung durch metallisches Kupfer.* Wenn man die verd. wss. Lsg. einer beliebigen Carbonsäure mit O in Gegenwart von Cu-Pulver schüttelt, spaltet sie CO<sub>2</sub> ab. Nicht nur Säuren, die wie Oxalsäure, Milchsäure, Brenztraubensäure, Äpfelsäure von Oxydationsmitteln leicht angegriffen werden, sondern auch Essigsäure u. Benzoesäure werden in merkbarem Umfang im gleichen Sinne verändert. Neutrale Substanzen, wie A. oder Traubenzucker verhalten sich allein vollkommen passiv, verfallen aber ebenfalls der Verbrennung, wenn sie gleichzeitig mit einer Säure der Wrkg. von Cu u. O unterworfen werden. — Bei der Autoxydation von Cu geht Metall in Lsg. Die O-Übertragung ist an die Salzbildung gebunden; das metall. Cu vermag den O an sich nicht zu aktivieren. — Die Lsg. des Cu in Säuren kann nur in Form einer gekoppelten Rk. erfolgen, da seine Elektroaffinität geringer ist als die des H, Cu also H' nicht entladen kann. — Die erste Phase der Rk. verläuft gleichartig wie von TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1887) angegeben:



Die Affinität der Rk.  $2\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO} \cdot \text{OH}$  Cu läßt die Umsetzung zustande kommen. Die Lösungstension des Cu wird wie dort gehoben durch die Energie der Hydroperoxydbildung. — Der molekulare O wirkt bis hierher lediglich als Wasserstoffacceptor. Er kann durch andere Acceptoren, Chinon, Methylenblau, K-Persulfat ersetzt werden. Auch so geht Kupfer in Lsg., u. die äquivalente Menge H bildet Hydrochinon (bzw. Chinhydron), Leukomethylenblau, saures Sulfat. Aber die Oxydationswrkg. bleibt aus, wenn das Cu bei Abwesenheit von molekularem O in Lsg. geht. — Die *reduzierende Wrkg. von Metallen* wie Zn oder Fe im neutralen wss. Medium beruht auf dem Ersatz von O durch einen H-Acceptor, nämlich den zu reduzierenden Stoff.

Die starke Oxydationswrkg., die in jedem System Cu, O u. H' zu beobachten ist, setzt erst ein, wenn Cu in Lsg. gegangen ist. Nicht der O, sondern das in der ersten Phase gebildete *Hydroperoxyd* übt die starke Oxydationswrkg. aus u. zwar im Zusammenwirken mit Cuprosalz (CuCl). Mit Cuprosalz-Hydroperoxyd werden die gleichen Oxydationswrkgg. erreicht wie mit Cu-O. — Wenn CuCl in wss. Suspension unter Eiskühlung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur Rk. gebracht wird, so tritt sehr bald ein braungelbes Einwirkungsprod. auf, das die beschriebenen starken Oxydationswrkgg. ausübt. Seine Isolierung scheidet an seiner Zersetzlichkeit. Nach kurzer Zeit färbt sich die Suspension dunkler u. wird schließlich schwarzbraun, ohne daß merkliche Mengen O entwickelt werden. Durch Filtrieren u. Trocknen wird das *Kupferperoxyd* von MOSER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 86. 380; C. 1914. I. 2147) erhalten. Dieses Kupferoxyd von der Zus. Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (nach MOSER) halten die Vf. für ein Peroxydhydrat von der Konst. HOCu · O · CuOH, da es durch direkte Anlagerung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> an CuO entsteht, durch Säure sofort in Cuprisalz u.

$H_2O_2$  zerlegt wird u. als Oxydationsmittel nicht anders wirkt als Hydroperoxyd selbst. — Die wirksame Zwischenstufe entsteht direkt aus Cuprosalz u.  $H_2O_2$ , u. im Gange der Rk. wird sie in Cuprisalz umgewandelt. Es liegt am nächsten, sie als *Cuproperoxyd*, etwa  $Cu(O)OH$  aufzufassen. — Welcher Anteil O auf andere in der Lsg. vorhandene oxydierbare Stoffe übertragen wird, das hängt von den Konz.-Verhältnissen, vor allem aber von der Leichtigkeit des oxydativen Angriffs ab. Dies ergaben quantitative Unters. an *Oxal-, Essig- u. Benzoesäure*.

Cuprosalz aktiviert nicht nur  $H_2O_2$ , sondern auch *molekularen O*. Nicht nur Oxal-, sondern auch Essig- u. selbst Benzoesäure werden mit erheblicher Geschwindigkeit zu  $CO_2$  verbrannt, wenn man ihre Lsgg. mit Cuprochlorid bei Raumtemp. unter O schüttelt. Die Umwandlung von Cupro- in Cuprisalz geht bei Ggw. von Säure auch sauerstofflos vor sich; z. B. in Ggw. von Oxalsäure mit Chinon unter  $N_2$ , u. das Chinon wird zu Hydrochinon hydriert. Anwesende organ. Säure wird in diesem Falle nicht angegriffen. — Die Rk. wird folgendermaßen formuliert:  
 $2CuCl + 2CH + O_2$  (oder Chinon)  $\rightarrow 2CuCl_2 + HO.OH$  (oder Chinhydron).

Auch hier ist es nicht möglich, das intermediär auftretende  $H_2O_2$  als solches nachzuweisen, aber der heftige Angriff, den oxydierbare Stoffe im Bereich der Umsetzung erfahren, zeigt seine Gegenwart an. — Entgegen der Angabe von TRAUBE ist beim Schütteln einer schwach salzsauren  $CuCl$ -Lsg. mit Luft  $H_2O_2$  nicht nur nicht nachweisbar, es werden im Gegenteil geringe Mengen von  $H_2O_2$  durch Cuprochlorid auch in ganz verd. Lsg. fast augenblicklich zerstört. — Die aktivierende Wrkg. des Cu u. der Cuprosalze, nicht nur gegenüber O, sondern auch gegenüber  $H_2O_2$ , ist somit auf die eine Rk. der B. einer oxydativ kräftigen Kombination von Cuprosalz u.  $H_2O_2$  zurückgeführt. — Die Rk. von  $H_2O_2$  mit Cu selbst (Kupferpulver) zeigt in wss. Suspension kaum wahrnehmbare Umsetzung, in saurer Lsg. aber sofort.  $H_2O_2$  bildet den Acceptor für das entladene H-Ion u. wird von ihm zu W. hydriert. Nun sind Cuprosalz u. überschüssiges  $H_2O_2$  in der Lsg. u. damit ist die starke Oxydationswrkg. aufgeklärt. — Bei der *Autoxydation der Bernsteinsäure* wurde als Zwischenprod. *Essigsäure* nachgewiesen, es ist daher wahrscheinlich, daß der Weg über Oxalessigsäure u. Brenztraubensäure führt. — Die O-Übertragung durch metall. Cu wird schon durch sehr geringe Mengen von *Blausäure*, die stöchiometr. gar nicht ins Gewicht fallen, beträchtlich gehemmt.

Erste Phase der Reaktion zwischen Cu u. Säure. Die Rk. wird durch Bindung des H der Säure eingeleitet; es liegt eine typ. *Dehydrierung* vor. Der molekulare O kann durch Chinon ersetzt werden. Verss. mit Bernsteinsäure, Chinon unter  $N_2$ , auch mit *Milch-, Apfel- u. 1/15-n. Salzsäure*. — Daß Hydrierung des O-Mol. durch freigemachten H Voraussetzung ist, ergibt sich daraus, daß Lsgg. der Na-Salze, mit Cu unter O geschüttelt, keine Spur von O verbrauchen. — Ein besonderer Vers. zeigt den sauerstofflosen u. demgemäß ohne Oxydationswrkg. sich vollziehenden Übergang von Cupro- in Cuprisalz an. — Hydroperoxyd u. Cu. Kupferpulver wirkt auf eine 3%ig.  $H_2O_2$ -Lsg. ganz langsam ein u. ausschließlich katalyt. Setzt man aber Säure zu, so geht das Metall in langsam anhebender, aber sich rasch steigender Rk. in Lsg. Diese Rk. ist mit kräftiger Oxydationswrkg. verbunden. Schon bei Anwendung von 2-n.  $HCl$  wird  $Cl_2$  freigemacht, mit Ameisensäure, Oxalsäure oder Essigsäure wird  $CO$  entwickelt. — Für prakt. Oxydationsvorgänge bedient man sich statt der Autoxydation des Cu besser der Kombination  $Cu-H_2O_2$  oder auch der gleichartig wirkenden Cuprosalz- $H_2O_2$ , welches mit 3%ig.  $H_2O_2$  ungemein kräftig oxydierend wirkt. — Im Gegensatz zu einer Angabe von TRAUBE wird *Indigolsg.* sowohl durch Cu (Pulver) wie auch durch Cuprochlorid in schwach saurer Lsg. beim Einleiten von O nach einiger Zeit entfärbt.

2. Heinrich Wieland und Aug. Wiegler, *Über die Oxydation der phosphorigen Säure*. Die Oxydation der schwefligen, arsenigen u. phosphorigen Säure

in was. Lsg. wird gemeinhin dahin gedeutet, daß der reaktionsfähige O des Oxydationsmittels unter Erhöhung der Wertigkeit des Zentralatoms angelagert wird. Demgegenüber sind Vff. der Ansicht, daß eine Abspaltung von H erfolgt, daß also das Wesen der Rk. in einer Dehydrierung besteht. Als Zwischenprod. würde dann das Anhydrid oder eine Anhydrosäure auftreten, die sich zum Hydrat, zur Säure umbildet. Für eine solche Deutung würde die Unentbehrlichkeit geringer Wassermengen bei diesem Vorgang sprechen. Die Vff. erläutern diese Auffassung an der unterphosphorigen Säure u. untersuchten sie an der *phosphorigen Säure*. Bei ihr wäre der Nachweis ihres Dehydrierungsproduktes, der Metaphosphorsäure, auf einfachem Wege möglich. Sie wäre als erste Phase der Oxydat. zu erwarten, u. ihre Hydratisierungsgeschwindigkeit ist so gering, daß durch acidimetr. Titration — nach Oxydation mittels Brom — über ihr Auftreten zu entscheiden war. — Die Verss. ließen das Auftreten von Metaphosphorsäure zwar nicht erkennen, sondern zeigten innerhalb der Versuchszeit scharf die B. der Orthophosphorsäure an. Trotzdem konnte einwandfrei nachgewiesen werden, daß bei der Überführung von  $H_3PO_3$  in  $H_3PO_4$  kein O in das Mol. eintritt, daß es sich vielmehr bei der Rk. um eine Wegnahme von H handelt. Während phosphorige Säure gegen molekularen O (ebenso gegen Chinon oder Methylenblau) so gut wie ganz indifferent ist, findet unter Mithilfe von fein verteiltem Pd eine sehr rasche Autoxydation statt. (Im Gegensatz zu Pd wirkt Kohle („Sorboïd Waldhof“ u. Tierkohle Merck) nicht katalyt. auf die Dehydrierung der  $H_3PO_3$  ein.) Den Widerspruch glauben die Vff. durch die nachstehenden Verss. gelöst zu haben. In absol. äth. Lsg. ist trockene  $H_3PO_3$  nicht dehydrierbar mittels Brom. Unter den gleichen Verhältnissen äußert Pd-Schwarz keine katalyt. Wrkg. weder gegenüber der Autoxydation der  $H_3PO_3$ , noch gegenüber ihrer Dehydrierung durch Chinon. Auch wird Chinon durch Pd u. Ä. mit phosphoriger Säure nicht verändert. Wird dagegen W. nicht vollkommen ausgeschlossen, so erfolgt auch in äth. Lsg. Dehydrierung; es entstehen Chinhydron, bezw. Hydrochinon u. Phosphorsäure. — Dies führt zu der Folgerung, daß die phosphorige Säure in Form ihres Hydrats in Rk. tritt u. daß mit dieser Erweiterung die oben geäußerte Auffassung über den Verlauf ihrer Oxydation zu Recht besteht. Diese Feststellungen würden der früheren Ansicht MITCHELLS (vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1624; 123. 629; C. 1923. I. 19; III. 523) über die aktive Form der unterphosphorigen Säure (als Hydrat  $H_3PO_3$ ) gegenüber der neueren (als Tautomeres mit dreiwertigem P, nämlich  $H-P(OH)_2$ ) Recht geben. (LIEBIGS Ann. 434. 185—203. 1923. Freiburg i/B., Univ.)

BLOCH.

G. Friedel, *Die mesomorphen Zustände der Materie*. Vf. bezeichnet unter diesem Namen die kristallinen Fl. bezw. die fl. Krystalle. Die Krystalle müssen dem Hauyschen Gesetz folgen, daher haben diese Namen keine Berechtigung. Er schlägt dafür vor, „*smegmatische*“ ( $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$  seifige) bezw. „*nematische*“ ( $\nu\eta\mu\alpha$  Faden) Körper zu sagen. Die mesomorphen Körper stehen zwischen den Krystallen u. den amorphen Körpern; im durchfallenden Licht betrachtet erscheinen sie als Fl. ohne bestimmte Umrisse u. zwischen gekreuzten Nicols anisotrop. Ein Körper kann smegmatisch u. nematisch sein, u. zwar geht die Reihenfolge: Krystallin — smegmatisch — nematisch — amorph. Bei der Mischung der beiden Phasen entsteht je nach Temp. u. Konz. eine homogene oder zwei vollständig getrennte Phasen. Beim langsamen Erhitzen von Krystallen nehmen diese bei einer bestimmten Temp. plötzlich den Charakter opt. einachsiger positiver Körper an, ohne daß die Grenzen der Krystalle verschwinden. Oft richten sich die Körper plötzlich so, daß die opt. Achse parallel der Mikroskopachse geht, u. erscheinen dann isotrop. (Homöotropie nach LEHMANN). Dies rührt von einer unvollkommenen Berührung des Glases mit der Fl. her. Sie ist auch ftr die nemat. Körper bezeichnend, bei denen aber die Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols nicht vollkommen ist. Bei ganz unvoll-

kommener Berührung erhält man sogen. aufgesetzte Tropfen von stufenförmigem Aufbau. Nach PERRIN sind die Abstände der Stufen Vielfache der Molekularabstände; dabei sollen bei smegmat. Körpern die Moleküle auf gleichen parallelen Ebenen verteilt sein. In der Ebene senkrecht zur opt. Achse ist die Oberflächenspannung ein Minimum, daher die spontane Einstellung. Diese Ebene beträgt sich bei der Bewegung wie eine Gleitebene der Krystalle.

Bei der Annäherung der Temp. an den Umwandlungspunkt in die nemat. Form entstehen kegelförmige Erhöhungen. Körper mit dieser Struktur sind unbeweglich u. werden durch eine kleine Bewegung zerstört, um rasch wieder ihre alte Form einzunehmen. Diese Gebilde haben ellipt., hyperboloid. u. Kegelformen, die sich nie durchkreuzen, sondern höchstens berühren können. Ihr einziger vektorieller Faktor ist gerade diese Struktur. Häufig vorkommende fächerförmige Gebilde erlauben eine leichte Best. des opt. Charakters. Homöotropie zeigende Körper sind selten ganz isotrop, sondern zeigen oft Schlierenbildung. Auch bilden sich ornamentartige Körperchen, die sich beim Begegnen vereinigen mit kegelförmiger Struktur, die aber keine Krystalle darstellen, wie LEHMANN annahm. — Die nemat. Körper scheinen sich alle, auf Spaltflächen von Krystallen gebracht, nach denselben zu orientieren, u. zwar liegt ihre opt. Achse immer parallel zu einer Hauptzone im Krystall. Bei den smegmat. ist Orientierung zwar häufig, aber nicht Regel. Dies wird auf übereinstimmende Gitterabstände zurückgeführt. Eine durch die Viscosität bedingte Erscheinung ist die Richtkraft elektr. u. magnet. Felder auf die nemat. Körper, wobei oft Brownsche Bewegung beobachtet wird, während smegmat. Körper vollständig unempfindlich sind.

Nemat. Körper werden in einfache nemat. u. cholesterinartige eingeteilt. Die ersteren sind opt. positiv einachsrig, mit meist schiefer Auslöschung. Homöotropie ist auch vorhanden. Zwischen den homöotropen u. doppelbrechenden Individuen bleibt eine durch die Totalreflexion bedingte feine Linie. Fadenstruktur entspricht der Kegelform der smegmat. Körper. (Unterss. mit X-Strahlen verliefen ergebnislos). Sie bilden keine treppenförmigen Erhöhungen u. rechtwinklige Absätze. Cholesterinartige Stoffe haben ebene u. Kegelstruktur. Die erstere strahlt bei der Beleuchtung mit weißem Licht lebhaftes Farben aus. Sie sind zirkular polarisiert, u. es ist meist Linksdrehung beobachtet worden. Auch zeigen sie auf den dünnen Stellen einer Glimmerplatte feine Ringe, deren Abstände mit wachsender Temp. größer werden (Grandjeansche Ebenen). Zwischen gekreuzten Nicols im monochromat. Licht wechseln helle mit dunklen Ringen, wobei das Präparat auf einem ebenen Glas liegt u. mit einem konvexen zugedeckt ist. Bei der Beobachtung ohne Deckglas sind die Ringe beweglich u. durch kommaartige Linien verbunden. Sie sind opt. negativ. Daß ein Körper nemat. u. cholesterinartig ist, wurde nie gefunden. Zum Schlusse werden alle bis jetzt bekannten mesomorphen Körper unter diesen Gesichtspunkten eingeordnet u. beschrieben. (Ann. de Physique [9] 18. 273—473. 1922).

ENSZLIN.

A. Boutaric, *Die mesomorphen Zustände der Materie*. Bericht über die Theorie FRIEDEL'S (vorst. Ref.). (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 34. 632—37. 1923, Dijon.)

BIKERMAN.

Georges Friedel, *Über die cholesterischen Stoffe*. (Vgl. vorvorst. Ref.) Zusatz geringer Mengen eines cholester. Stoffes zu einem Stoff von nematischer Phase verleiht diesem die charakterist. Eigenschaften des cholester. Typus, namentlich das hohe Drehungsvermögen, das auf starke Torsion um die Normale zur positiven opt. Achse des Elements zurückzuführen ist, womit übereinstimmt, daß Mischungen von *Azoxyanisol* u. *Cholesterinacetat* um so höheres Drehungsvermögen zeigen, je geringer der Gehalt an letzterem ist. Die Drehung ist somit nicht molekular, sondern durch die mit starker Torsion verbundene Struktur bedingt. Dieselben

Übergänge vom fadenförmigen zum cholester. Typus lassen sich an Mischungen von *Azoxyanisol*, *Azoxyphenetol* oder besser *Methylbenzylidenbenzidin* mit Kolophonium beobachten. Wahrscheinlich ist der cholester. Stoff. einfach die Spezialform, die der nematische bei holoxialer Asymmetrie annimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176 475—78. 1923.)

RICHTER.

M. de Broglie und E. Friedel, *Die Beugung von X-Strahlen durch smektische Stoffe*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. erhielten mit Na-Oleat u. Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung deutliche Interferenzringe, entsprechend einem Abstand der Ebenen um 43,5 Å, in guter Übereinstimmung mit den Daten von WELLS (Ann. de Physique [9] 16. 69; C. 1922. III. 207). Analoge Resultate geben K- u. NH<sub>4</sub>-Oleat. Im Verein mit den Messungen von WELLS liegt hier die erste direkte Best. der Wellenlänge von X-Strahlen ohne Zuhilfenahme der Konstanten von AVOGADRO und PLANCK vor. Theoret. ist damit die Möglichkeit gegeben, Wellenlängen bis zu 80 Å zu messen. Gleichzeitig ist der Beweis für die von FRIEDEL angenommene Konst. der smektischen Stoffe erbracht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 738—40. 1923.)

RICHTER.

P. Gaubert, *Über die flüssigen Krystalle des Anisal-p-amidoazotoluols*. Vf. erhielt beim *Anisal-p-amidoazotoluol* außer der positiven Form der fl. Krystalle eine viscosa Fl., die beim Überdecken mit einer Lamelle in grüner Färbung reflektiert u. im konvergenten Licht das Bild eines negativen Krystalls gibt, u. bestätigt diesen Befund gegenüber FRIEDEL (S. 2060), der behauptete, es handle sich bei letzterer Phase um Farben dünner Blättchen. Ebenso hält Vf. gegenüber FRIEDEL (l. c.) daran fest, daß obige Verb. beim Erhitzen bei ca. 45° wirklich isotrop wird, da sie im konvergenten Licht kein Bild gibt. Sie schmilzt gegen 45°, gibt beim Abkühlen die fl. Krystalle, wird aber bei weiterem Erhitzen wieder fest unter Auftreten zweier fester Formen, von denen eine erst bei 115° schmilzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 907—9. 1923.)

BEHLE.

P. Gaubert, *Über die Ebenen von Grandjean*. (Vgl. FRIEDEL u. ROYER, C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1607; C. 1923. III. 282.) Eine Mischung von *Cyanbenzalaminozimtsäureamylester* (I) mit *p-Anisalamidoazotoluol* gibt eine opt. negative Phase von fl. Krystallen, die breite Banden zeigt. Die einzelnen Stufen sind öfter bedeckt von einer sehr dünnen gleichmäßig verteilten Schicht eines braunereren Stoffes, als es die Mischung ist, der vielleicht durch den Einfluß der Hitze aus der Mischung entstand u. durch den die einzelnen Stufen auch ohne Reflexfarben mittels einer Lupe sichtbar gemacht werden. — Unter gewissen Bedingungen können bei I mehrere (einmal bis zu 8) Ringe um ein Körnchen beobachtet werden. Diese Ringe oder Banden verschwinden beim Erhitzen von innen nach außen u. treten beim Erkalten wieder auf. — Werden I u. *Propionsäurecholesterylester* (II) Seite an Seite auf einer Glimmerspaltfläche geschmolzen, ohne sich zu vermischen, so zeigt I Banden, II aber nicht. Es handelt sich hier vielleicht um die Wrkg. der Kontraktion der isotropen Fl., die in die doppelbrechende Phase übergeht, was nur infolge der einzigartigen Eigenschaften der fl. Krystalle augenscheinlich wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 698—700. 1923.)

BEHLE.

J. H. Coste und E. B. Andrews, *Die Löslichkeit atmosphärischer Gase in Lösungen von Ammoniumchlorid*. Schon referiert nach Analyst 48. 543 (S. 1418). (Journ. Physical Chem. 28. 285—86.)

HORST.

E. H. Buchner und D. Kleyn, *Untersuchungen über das System Cyclohexan-Anilin*. VAN DER WAALS hatte aus seiner Theorie der binären Gemische eine Regel abgeleitet, die besagt, daß im Falle der Trennung („scission“) krit. Kurven ein Dampfdruckmaximum in Erscheinung treten müsse. Schon im System Hexan-Nitrobenzol zeigte sich eine Ausnahme, die aber noch im Sinne der van der Waals'schen Anschauung erklärt werden konnte. Diese Erklärung konnte aber für *Cyclohexan-Anilin* nicht angenommen werden. Vf. vermuteten bei einer höheren als

der Siedetemp. das dort nicht zu beobachtende Dampfdruckmaximum feststellen zu können. Nach der Regel von TIMMERMANS haben zwei Verb., deren Kp. mehr als 100° auseinanderliegt, kein Maximum, bei etwas weniger als 100° zeigen sie ein Maximum. Das System Cyclohexan-Anilin liegt gerade an der Grenze. Ein maximaler Dampfdruck bestimmt eine Temp. des Siedepunktsminimums u. eine krit. Temp. des Verdampfungsminimums. Da die van der Waalsche Regel über die Verschiebung des Minimums sich zunächst auf die krit. Temp. bezieht, mußten Vf. die krit. Kurve selbst bestimmen. Die krit. Verdampfungskurve des Systems Cyclohexan-Anilin steigt regelmäßig an u. zeigt kein Minimum. Das System bildet demnach eine Ausnahme der van der Waalschen Regel, die auch nicht durch Assoziation erklärt werden kann, da beide Verb. als nicht assoziiert erwiesen sind. Vf. stellten auch die bisher noch nicht bekannte Kurve der gegenseitigen Löslichkeit von Anilin u. Cyclohexan auf. Kurvenbilder u. Tabellen im Original. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 153—57. Amsterdam, Univ.)

HORST.

A. L. Norbury, *Feste Lösungen und interatomare Beziehungen*. Vf. führt einige experimentelle Beispiele über das Verb. der elektr. Leitfähigkeit an, welche gegen die Rosenhainsche (S. 995) Theorie der festen Lsgg. zu sprechen scheinen, z. B. daß bei einer intensiven Kaltbearbeitung eines Metalls, welche eine Steigerung der Härte um 3—400% hervorruft, die elektr. Leitfähigkeit nur um 3—4% wächst. Weiter scheint keine Beziehung zwischen der Größe des gel. Atoms u. der Änderung der Leitfähigkeit des Lösungsm. zu bestehen. Auch die Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Temp. bei Metallen läßt sich nicht aus der Anordnung der Atome im Gitter erklären. Für dieses Verb. der elektr. Leitfähigkeit sind nach Ansicht des Vfs. in erster Linie die Elektronen u. nicht die Atome maßgebend. (Nature 113. 271. Swansea, Univ.)

BECKER.

Walter Rosenhain, *Feste Lösungen und interatomare Beziehungen*. Entgegnung an NORBURY (vorst. Ref.), in welcher Vf. dessen Einwände gegen seine Theorie mit dieser in Einklang zu bringen sucht. Die geringe Zunahme der elektr. Leitfähigkeit bei einem starken Anwachsen der Härte bei starker Bearbeitung wird aus Gleitflächenbildung u. dem Auftreten amorpher Zwischenschichten erklärt. Für die Eigenschaften einer festen Lsg. ist nicht die absol. Größe des gel. Atoms, sondern dessen Kraftfeld maßgebend. Manchmal kann sogar eine Kontraktion der festen Lsg. eintreten. (Nature 113. 271—72. Teddington.)

BECKER.

C. Viola, *Über bestimmte Mischkrystalle*. Vf. prüft die Mischkrystallbildung  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  u.  $MgSO_4 \cdot H_2O$ , die beide rhombisch-bisphenoidisch kristallisieren. Nach den Verwitterungserscheinungen an trockener Luft glaubt Vf. den Schluß ziehen zu können, daß es sich nicht um feste Lsgg. im Sinne VAN T'HOFFS handelt, sondern um homogene mechan. Mischungen. (Ztschr. f. Krystallogr. 58. 583—95. 1923. Parma.)

ENSZLIN.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

A. Dauvillier, *Über den Paramagnetismus und Atombau*. Vf. versucht die Beziehung zwischen den in Magnetonen ausgedrückten magnet. Momenten u. der Elektronenzahl der N<sub>1</sub>-Schale nach CABRERA (Journ. de Physique et le Radium [6] 3. 443; C. 1923. III. 333) durch theoret. Annahmen zu erklären u. stellt ein Schema auf für die Elektronen auf den Schalen der Ionen Sc-Cu. Vf. diskutiert dieses Schema, das nicht mit BOHR (Ztschr. f. Physik 9. 1; C. 1923. I. 625) im Einklang ist. Der Paramagnetismus in der Gruppe der seltenen Erden ist eine Folge der inneren Dissymmetrie. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1802—5. 1923.)

K. WOLF.

Friedrich Rinne, *Bemerkungen und röntgenographische Erfahrungen über die Umgestaltung und den Zerfall von Krystalstrukturen*. Vf. bespricht die bisherigen

Ergebnisse über die Wrkg. von Grenzflächen, Temperaturerhöhung u. mechan. Beanspruchung auf ein Krystallgitter sowie den Einfluß, den ein Eintritt einer weiteren Komponente in das Gitter eines Krystalls bei Mischkrystallbildung ausübt. Es wird an einigen Beispielen gezeigt, inwieweit eine Temperaturerhöhung eine Abnahme der Interferenzintensität von Röntgenstrahlen mit sich bringt, wie sich die Gitterkonst. bei Mischkrystallreihen entsprechend dem Mischungsverhältnis ändert u. wie sich der Einfluß einer mechanischen Bearbeitung eines Krystalls qualitativ im Säurephotogramm durch Verzerrung der Interferenzen bemerkbar macht. (Ztschr. f. Kristallogr. 59. 230—48. Leipzig.)

BECKER.

Heinrich Ott, *Das Gitter des Aluminiumnitrids (AlN)*. Vf. untersucht das AlN nach der Laue-, Debye-Scherrer- u. Drehkrystallmethode. Eine Aufnahme in Richtung der Achse einer Krystallnadel ergab eine sechszählige Symmetrie, sodaß bei der weiteren Auswertung auf das hexagonale System Bezug genommen wird. Als Kantenlängen des Elementarparallelepeds mit 2 Molekülen ergeben sich  $a = 3,11$ ,  $c = 4,98$ . Eine Discussion der Struktur mit Hilfe der Nigglichschen Bestimmungstabellen (NIGGLI, Geometr. Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1918) ergab einen dem ZnO ähnlichen Typus mit den Koordinaten der Atomschwerpunkte  $2Al: (000)$ ,  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ ;  $2N: (00 p)$ ,  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + p)$ . Die Strukturfaktorbildung ergab  $p = 0,38$ . Unter der Annahme, daß die Gitterpunkte neutrale Atome mit den Elektronenzahlen 7:13 sind, ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten u. gemessenen Intensitäten, während sich für die Annahme eines Ionengitters größere Unstimmigkeiten ergaben. Es liegt somit im AlN keine polare Bindung vor, u. diese Verb. bildet ein typ. Atomgitter. Der kleinste Abstand Al-N beträgt  $1,894 \text{ \AA}$ . (Ztschr. f. Physik 22. 201—14. München, Univ.)

BECKER.

Irving Langmuir, *Die Elektronenemission von thoriumbedeckten Wolframdrahten*. W-Drähte, welche durch entsprechende Behandlung 1—2% Th enthalten, geben eine mehrere tausendfach stärkere Elektronenemission als reine W-Drähte; dieser Effekt rührt von einer auf der Oberfläche des W adsorbierten Schicht von Th-Atomen her. Letztere bildet sich infolge Red. des ursprünglich auf dem Draht befindlichen Th-Oxyds bei kurzem Erhitzen auf etwa 2600 bis 2800° absol. Temp. u. etwas längerem Erhitzen auf eine „Aktivierungstemp.“ von 2000 bis 2100° absol. Temp., demzufolge einige Th-Atome dadurch an die Oberfläche gelangen, daß ihre Diffusion im Draht rascher als ihr Verdampfen von der Oberfläche erfolgt; man kann durch diesen Prozeß einen beliebigen Bruchteil  $\vartheta$  der Oberfläche mit Th-Atomen bedecken. Die bei 1400—1500° absol. Temp. bestimmte Fähigkeit zur Elektronenemission steigt logarithm. mit  $\vartheta$  an u. bleibt für jeden Draht konstant, sofern dieser nicht auf über 1900° absol. Temp. erhitzt u. sofern Oxydation vermieden wird. Der Aktivierungsbetrag  $d\vartheta/dt$  hängt offenbar davon ab, wie rasch einerseits die Diffusion der Th-Atome zur Oberfläche, andererseits ihr Abdampfen von der Oberfläche erfolgt. Erstere ist proportional dem Konzentrationsgefälle der Th-Atome in der Nähe der Oberfläche u. dem Diffusionskoeffizienten. Ist  $N_0 =$  Zahl der Th-Atome pro Flächeneinheit der völlig bedeckten Oberfläche, so ist anscheinend — auf Grund der Krystallstrukturen des W. u. Th —  $N_0 = \frac{1}{2}$  der Zahl der W-Atome in der Oberfläche; nach Korrektur für die Vergrößerung der Oberfläche infolge der dodekaedr. Struktur ergibt sich  $N_0$  zu  $0,756 \times 10^{15}$ . Eine mathemat. Analyse der experimentellen Resultate gibt als Absolutwert für  $D$ :  $\log D = 0,044 - 20540/T$ , was mit dem Dushmanschen u. Langmuirschen theoret. Ausdruck übereinstimmt. Der Betrag  $E$  der normalerweise von einer teilweise ( $\vartheta = 0,2$  bis  $0,8$ ) bedeckten W-Oberfläche abdampfenden Th-Atome pro  $\text{cm}^2$  ergibt sich aus:  $\log E = 31,43 - 44500/T$ . Bei Bedeckung der Oberfläche unter  $\vartheta = 0,2$  nimmt  $E$  langsamer als  $\vartheta$  ab, während es für Werte

von  $\vartheta = 0,8$  auf einen Wert anwächst, der das 3fache des aus obiger Gleichung berechneten beträgt. Diese geringe Abhängigkeit des  $E$  von  $\vartheta$  zeigt, daß die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Th-Atome nicht groß ist. Unters. lange behandelter Drähte zeigen, daß die Oberflächenschicht nie die Dicke einer einatomigen überschreitet. Somit ist, da eine Rückdiffusion der Th-Atome in das W nicht erfolgt, anzunehmen, daß beim Eintreten eines Th-Atoms in die Oberfläche unter ein anderes Th-Atom eines derselben sogleich verdampft. Der Betrag der so erzeugten Verdampfung hängt von der Diffusion u. von  $\vartheta$  ab; hieraus u. aus den obigen Werten für die Zahl der eindiffundierenden u. spontan verdampfenden Atome ergibt sich der Betrag der in der Oberfläche in der Zeiteinheit eintretenden, „aktivierenden“ Th-Atome. Beim Überwiegen der Verdampfung über die Diffusion erfolgt Deaktivierung. Vf. stellt sodann noch Betrachtungen über die Größe des Konzentrationsgefälles der Th-Atome an der Oberfläche des W-Drahtes in Zusammenhang mit der Art von dessen Vorbehandlung an. Aus den Konstanten der entwickelten Gleichungen ergibt sich die Reduktionswärme von Th-Oxyd in W zu  $-138000$  cal, die Verdampfungswärme von Th aus W zu  $204000$  cal, die Diffusionswärme von Th durch W zu  $94000$  cal. W u. Cr bilden raumzentrierte kub. Gitter, beide zeigen kub. Spaltbarkeit. (Physical Review [2] 22. 357—98. 1923. Schenectady [N. Y.]. General Electric Comp.)

FRANKENBURGER.

R. H. Fowler, *Statistisches Gleichgewicht mit besonderer Berücksichtigung des Mechanismus der Ionisierung durch Elektronenstoß*. Vf. diskutiert die Theorie von Elektronenstößen erster u. zweiter Art (KLEIN u. ROSSELLAND) u. erweitert sie. Für Atome mit mehr als 2 stationären Zuständen werden die einschlägigen Gleichungen abgeleitet u. auch die Theorie dem Fall angepaßt, daß für die Atome keine unendlich große Masse angenommen wird. Die gleichen Gedankengänge werden auf die Stoßionisierung angewendet; der letzterer entgegengesetzte Prozeß muß ein „Dreierstoß“ sein. Die Theorie u. experimentellen Resultate der Ionisierung durch  $\beta$ -Teilchen wird dazu benutzt, um die „Frequenzfunktion“ für einen dieser Vorgänge (Ionisierung) zu bestimmen. Für Vorgänge in Gasen wird die relative Bedeutung von Stoßprozessen einerseits, Strahlungsprozessen andererseits formuliert u. für einzelne Fälle diskutiert; es zeigt sich, daß jeweils eine von beiden Arten dominieren kann. (Philos. Magazine [6] 47. 257—77. 1923. Cambridge, Univ.) FRB.

M. Laporte, *Variationen des Thermionenstromes in Wasserstoff unter geringem Druck*. Vf. beschreibt Vorverss., die zwecks Best. des Ionisationspotentials von H nach einer neuen Methode durchgeführt wurden. Während theoret. ein Druck von  $0,17$  mm Hg für den benutzten App. sich berechnet, liefert der Vers.  $0,80$  mm in guter Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, daß  $0,08$  mm der am Manometer abgelesene mittlere Druck ist. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 370—75. 1923.)

K. WOLF.

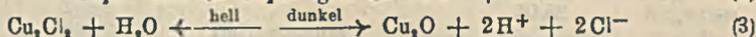
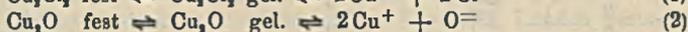
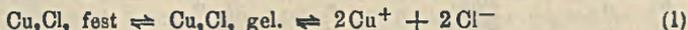
Chr. Winther, *Die Oxydation des Jodwasserstoffs im Dunkeln und im Lichte. Ein Beitrag zur Theorie des photochemischen Prozesses*. (Mitarbeit von E. H. Mynster.) Vorverss. zeigten, daß verschiedene, bei der Titrierung der ausgeschiedenen J-Menge mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in stark saurer Lsg. auftretende Fehler mit zunehmender J-Menge abnehmen. Die Titration des J wird am besten in schwach saurer Lsg. vorgenommen. Die Resultate der Messungen: die Extinktion des J in verschiedenen Lsgg. von KJ u. HCl, die D. dieser Lsgg., die Löslichkeit von O, darin, die Oxydationsgeschwindigkeit des HJ im Dunkeln u. bei Bestrahlung mit den Wellenlängen  $436, 405, 366, 313, 280$  (u.  $254$ )  $\mu\mu$ , sind vermittelt zahlreicher Tabellen u. Kurven wiedergegeben. Die Oxydationsgeschwindigkeit im Dunkeln bei  $20^\circ$  u.  $30^\circ$  läßt sich auffassen als eine Kombination der Oxydation von  $\text{J}^-$  (Geschwindigkeit konstant) u. von  $\text{J}_3^-$ . Im letzteren Fall ist die Geschwindigkeit proportional der J-Kons. Die Temp.-Koeffizienten der beiden Dunkelrkk. hängen sehr stark

von der Zus. der Lsg. ab. Die photochem. Oxydationsgeschwindigkeit des HJ nimmt mit steigender Strahlungsenergie zunächst zu, um von einer gewissen Energiemenge ab konstant zu werden. — Vf. nimmt an, daß in jeder Zeiteinheit ein gewisser Bruchteil der vorhandenen  $J_2^-$  in einen solchen Zustand gelangen, daß sie eine bestimmte Wellenlänge absorbieren können. Dieser Bruchteil läßt sich aus den Bestrahlungsverss. berechnen. Nur diejenigen  $J_2^-$ , welche ein Quant aufnehmen, werden dadurch aktiviert, so daß sie sekundär eine Oxydation von  $J^-$  veranlassen, dagegen wird bei Aufnahme von zwei oder mehreren Quanten keine Aktivierung in diesem Sinne bewirkt. Auf dieser Grundlage läßt sich die Wrkg. der Bestrahlung auf eine Konstante, den photochem. Induktionsfaktor, zurückführen, der von der verwandten Energie u. der Wellenlänge unabhängig ist, mit der Zus. der Lsg. aber variiert. Der Bruchteil der absorbierten Energie, welcher ausgenutzt wird, läßt sich berechnen. Er nimmt mit zunehmender Energie u. Extinktion ab. Der photochem. Induktionsfaktor bedeutet die Anzahl  $J^-$ , die vermittelt eines aktivierten  $J_2^-$  oxydiert werden. Diese Wrkg. läßt sich als eine sekundäre Strahlungerk. auffassen. Vf. erhält folgende Formeln; für den photochem. Induktionsfaktor:  $K = 1,52 \cdot 10^8 \cdot c_{KJ}^4 \cdot c_{HCl}^{0,8} \cdot c_{NO_2}^{0,75} \cdot 10^{-4,63c_{KJ}^{1/2}}$ , für die Oxydation von  $J^-$  im Dunkeln:  $K = 2,86 \cdot c_{KJ}^3 \cdot c_{HCl} \cdot c_{O_2}^{1,5} \cdot 10^{-1,61c_{KJ}^{1/2}}$ , für die Oxydation von  $J_2^-$  im Dunkeln:  $K_1 = 228 \cdot c_{KJ}^4 \cdot c_{HCl}^{0,8} \cdot c_{O_2}^{0,75} \cdot 10^{-3,17c_{KJ}^{1/2}}$ . Es läßt sich der Bruchteil der vorhandenen  $J_2^-$  berechnen, welche pro Min. im Dunkeln den kritischen Energiewert annehmen (kritisch aktiv werden). Die Eigenenergie der  $J_2^-$  ist desto größer, je kleiner die Quanten sind, welche sie absorbieren. Die krit. akt.  $J_2^-$  liegen in diesem Sinne am langwelligen Ende des Absorptionsspektrums. Die Änderung der Extinktionskurve mit der KJ-Kons. beruht auf einer Änderung in der Energieverteilung unter den  $J_2^-$ . Dagegen ist eine Änderung der Konz. von HCl,  $O_2$  u. J ohne Einfluß. — Die dargelegten Prinzipien lassen sich nach Vf. auch auf Messungen über chem. Desozonierung, über photochem.  $O_3$ -Änderung u. bei induzierten Rkk., wie die Autoxydation des P, anwenden. (Ztschr. f. physik. Ca. 108. 236—74. Kopenhagen, Techn. Hochsch.) ULMANN.

Allen D. Garrison, *Die photochemischen Eigenschaften von Cuprooxyd*. (Vgl. S. 14.) Die Vers. des Vfs. bezweckten, durch Leitfähigkeitsmessungen die photochem. Rk. von  $Cu_2O$ , dessen Verh. bei der Belichtung schon durch Messungen von Elektrodenpotentialen u. „Photopotentialen“ untersucht ist, weiter aufzuklären. — Hierzu wurde gepulvertes  $Cu_2O$  in dest. W. (Löslichkeit  $10^{-8}$  mol/Liter) suspendiert, dessen Leitfähigkeit zuvor mit  $1,05 \times 10^{-6}$  reciproken Ohm ermittelt war. Die Lsg., welche von einer 500 Kerzen starken Lampe mit weißem Licht bestrahlt wurde, befand sich während der Vers. in einem Thermostaten u. wurde durch Rührwerk zwischen den Elektroden bewegt. Die Leitfähigkeiten der Suspensionen variierten von  $4,4 \times 10^{-6}$ — $6,65 \times 10^{-6}$ , woraus für das Oxyd  $3,35 \times 10^{-8}$  bis  $5,6 \times 10^{-8}$  folgt u. für seine Löslichkeit  $1,5 \times 10^{-8}$ — $2,5 \times 10^{-8}$  mol/Liter. — Es ergab sich, daß eine Belichtung der  $Cu_2O$ -Suspension keine Änderung der Leitfähigkeit hervorruft. Dies widerspricht scheinbar der aus den Messungen der Elektrodenpotentiale gewonnenen Theorie; doch wurden dort Cu-Elektroden mit einer dünnen  $Cu_2O$ -Schicht benutzt, deren Dicke einen merklichen Einfluß auf das Photopotential der Lsg. ausübt. Der Einfluß, den die Ggw. von Cu auf das Photopotential hat, besteht wesentlich darin, daß eine Verringerung des Cu-Betrags von einem starken negativen Photopotential begleitet ist.

Bei Belichtung von Cu-Suspensionen mit  $Cu_2O$ -Schichten wurde eine höhere Leitfähigkeit gemessen; die Temp. der Lsg. schwankte während der Vers. nur um  $0,1^\circ$ . Bei dünnem Oxydbelag war die Einw. des Lichtes gering. Bei einer Vers.-Anordnung, die eine Belichtung der Lsg. vor dem Einfließen zwischen die Elek-

trogen erlaubte, konnte nachgewiesen werden, daß die Wrkg. des Lichtes nicht von dem Auftreffen der Strahlen auf die Elektroden der Zelle abhängt. Hatte sich die Suspension auf dem Boden abgesetzt, so zeigten Leitfähigkeitsmessungen der klaren Lsg. keine Veränderung. — Wurde die Hydrolyse von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , durch welche der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Belag der Cu-Suspensionen gebildet wird, bei einem Punkte unterbrochen, an dem bei nur teilweiser Hydrolyse ein Gemisch von Oxyd u. Chlorid den Belag bildet, gemäß dem Gleichgewicht:



so zeigte sich bei Belichtung eine verminderte Leitfähigkeit. Wenn die Lichtwrkg. die Rk. (2) nach rechts verschiebt, verläuft Rk. (1) nach links gemäß (3). Die Leitfähigkeit wird hier stark von der größeren Löslichkeit des  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  mit beeinflusst u. hängt von der Ggw. von HCl bzw. der  $[\text{H}^+]$  ab. Der Unterschied zwischen Belichtung u. Dunkelheit erhellt aus den Werten  $26,0 \times 10^{-6}$  im Dunkeln u.  $22,1 \times 10^{-6}$  bei Belichtung. — Diese Resultate finden ihre Erklärung in der größeren Löslichkeit von  $\text{Cu}_2\text{O}$  bei der Einw. von Licht, gemäß einer stärkeren Verschiebung des Gleichgewichts von (2) nach rechts. (Journ. Physical Chem. 28. 279—84. Houston [Texas].) HORST.

E. A. Owen und G. D. Preston, *X-Strahlenanalyse von festen Lösungen*. Vf. untersuchten eine Anzahl von Metallegierungen nach dem Spektrometerverf. Zu diesem Zweck wird eine polierte Platte des zu untersuchenden polykrystallinen Materials in ein Braggsches Spektrometer gesetzt u. die Interferenzmaxima photograph. aufgenommen. Für die Auswertung war es nötig, Korrekturen für die Größe der belichteten Fläche der Probe u. für die Eindringungstiefe anzubringen. Bei allen untersuchten Legierungen zeigte es sich, daß bis zu der Grenze der Mischbarkeit eine Atomart in das Gitter der im größeren Mengenverhältnis vorhandenen Atomart eintritt, wobei das Raumgitter des Lösungsm. mehr oder minder großen Störungen ausgesetzt ist. Bei *Cu-Al*-Mischkrystallen wird bei 0—8% Al die Gitterkonstante des Cu von 3,605 auf 3,639 Å. erweitert, während bei 0—2% Cu die Gitterkonstante des Al zu 4,040 Å. annähernd gleichbleibt. — Weiter wurde die Struktur der beiden Verb. *CuAl*, u. *CuAl* ermittelt. *CuAl*, krystallisiert tetragonal mit den Kanten  $a = 4,28$ ,  $c = 2,40$  Å. u. einem Molekül im Elementarparallelepiped. D. 4,36 Die Cu-Atome besetzen die Eckpunkte, die Al-Atome die Seitenflächenmitten derselben, so daß in Richtung der tetragonalen Achse abwechselnd nur mit Cu u. nur mit Al besetzte Ebenen folgen. *CuAl* bildet ein Rhomboeder mit den Kanten  $a = 3,89$  Å. u. dem Polkantenwinkel  $\alpha = 94,6^\circ$ . Für 2 Moleküle in Elementarparallelepiped ist D. 5,13. Über die Anordnung der einzelnen Atome kann nichts angegeben werden. Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der Abmessungen dieses Elementarrhomboeders mit dem Elementarwürfel des Cu oder Al. Eine Aufnahme nahe dem Eutekticum der Cu-Al-Reihe mit 30 Gew.-% Cu zeigte das Al- u. *CuAl*-Gitter nebeneinander. — Die Unters. einiger *Ag-Mg*-Mischkrystalle ergab, daß bei einem Mischungsverhältnis von 0—8% Mg die Gitterkonstante des Al langsam auf 4,10 Å. ansteigt, während von 0—8% Al die Basisante des hexagonalen Mg von 3,17 auf 3,15 Å. abnimmt. Dabei ändert sich das Atomverhältnis  $c/a$  von 1,83 auf 1,66. — *Cu-Ni*-Mischkrystalle verkleinern mit zunehmendem Ni-Gehalt die Gitterkonstante des Cu bis 40% Ni auf 3,576 Å. (Proc. Physical. Soc. London 36. 14—30. 1923. Sep. v. Vf.) BECKER.

E. A. Owen und G. D. Preston, *X-Strahlenanalyse von Zink-Kupfer-Legierungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. nehmen die *Cu-Zn*-Reihe bei verschiedenen Zuss. auf. Dem

Zustandsdiagramm entsprechen vier Gittertypen, die in der folgenden Tabelle angegeben sind:

Phase	At.-% Cu	Struktur	a Å.	a : c
Cu	0,0	Kubisch flächenzentriert	3,608	—
α-Messing	11,07	" "	3,629	—
α- "	20,27	" "	3,651	—
α- "	26,54	" "	3,667	—
α- "	29,42	" "	3,673	—
α- "	38,05	" "	3,692	—
β- "	47,95	" raumzentriert	2,946	—
		{ Rhomboedr. hexagonal	4,17	0,6125
γ- "	66,6	" "	4,136	0,649
δ- "	75,0	Hexagonal dichtest gepackt	2,776	1,475
ε- "	79,5	" "	2,718	1,585
Zn	100	" "	2,670	1,860

Es wurden zwei Proben mit 47,95% Zn untersucht, u. zwar wurde die eine von 550° abgeschreckt u. die andere unterhalb 470° mehrere Stdn. getempert. Beide zeigten die gleiche Kristallstruktur. Der Knickpunkt bei 470° des Zustandsdiagramms, den die therm. Analyse zeigt, ist also nicht durch eine Strukturumwandlung des β in das β'-Messing bedingt. Eine Probe mit 43,7% Zn, welche bei 750° getempert u. dann abgeschreckt wurde, zeigte nur die Reflexion des β-Messings. Dagegen war bei zwei weiteren Proben von derselben Zus., welche bei 500° u. 400° getempert wurden, außer dem Gitterspektrum des β-Messings auch das des α-Messings sichtbar. Das γ-Messing scheint der Verb. CuZn<sub>2</sub> u. ihren Mischkristallen zu entsprechen. Auch hier wird durch Eintritt einer zweiten Komponente das Gitter gleichmäßig deformiert. — Geometr. stehen diese 4 Gittertypen in einfachen Beziehungen zueinander u. lassen sich ineinander überführen. Die Härte des Messings erreicht in der γ-Gegend ein Maximum. Dies erklärt sich daraus, daß das Gitter hier die tiefste Symmetrie u. die kleinsten Atomvoll. besitzt. Im α- u. β-Messing besitzt das Zn-Atom ein beträchtlich kleineres Atomvol. als im hexagonalen Zn. Dies steht wahrscheinlich damit im Zusammenhang, daß es noch eine zweite allotrope kub. Modifikation besitzt. (Proc. Physical Soc. London 36. 49–66. 1923. Sep. v. Vf.)

BECKER.

A. Sommerfeld, *Spektroskopische Magnetonzahlen*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 70. 32; C. 1923. III. 7.) Für den stufenweisen Aufbau der Elemente im period. System sprechen die Aufeinanderfolge der Magnetonzahlen 3; 4; 6 bei Cr u. 4; 5; 5(7) bei Mn, so zwar daß das magnet. Moment stets um eine volle Einheit, das mechan. Moment bezw. die ihm entsprechende innere Quantenzahl stets um eine halbe Einheit fortschreitet. Die hierdurch ausgedrückte doppelte magnet. Wrkg. des mechan. Moments scheint der eigentliche Grund der magnetoopt. sowie der magnetomechan. Anomalien zu sein. Die von EBSTEIN u. GERLACH (Physikal. Ztschr. 24. 275; C. 1923. III. 1122) berechneten ganzen Magnetonzahlen der Ionen zeigen, daß die räumliche Quantelung sich behauptet. Die quantenmäßige Einstellung muß also schneller vor sich gehen, als die Störungen aufeinander folgen. (Physikal. Ztschr. 24. 360–64. 1923)

K. WOLF.

G. Hertz, *Über das Erzeugen von Spektrallinien durch Elektronenstöße*. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 860–63. 1923. — C. 1924. I. 460.)

K. WOLF.

F. Horton und A. C. Davies, *Das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs*. Hinweis auf die frühere (S. 997) Arbeit. (Nature 113. 273–74. Englefield Green, Surrey.)

BECKER.

G. M. Shrum, *Die Trennung der Dubletten der Balmerreihe*. Es gelingt dem Vf., die ersten fünf Linien der Balmerreihe zu trennen. Für  $\lambda = 6562,79, 4861,33, 4340,46, 4101,73, 3970,07$  ist  $d\lambda = 0,143, 0,085, 0,070, 0,061, 0,055 \text{ \AA}$ . Dies steht quantitativ in sehr guter Übereinstimmung mit der Sommerfeldschen Theorie. Die H-Spektren wurden zum Teil bei Temp. der fl. Luft aufgenommen. Bei  $-252^\circ$  zeigte sich, daß der größte Teil des Gases aus  $H_2$ -Molekülen bestand. Mittels der vom Vf. angegebenen Versuchsanordnung (hohe Stromstärke u. Spannung, niedriger Druck der Entladungsröhre) konnten die Linien der Balmerreihe gegenüber dem Nebenspektrum an Intensität stark hervortreten. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 105. 259—70. Toronto, Univ.)

BECKER.

A. Fowler, *Die Serienspektren des ionisierten Kohlenstoffs (C II)*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 103. 413; C. 1923. III. 816.) Vf. mißt das Funkenspektrum zweier Graphitelektroden in Luft,  $H_2$ , das Bogenspektrum im Vakuum u. in  $CO_2$  u. KW-stoffen u. stellt auf diese Weise eine Anzahl neuer, früher nicht beobachteter Linien des C II. oder  $C^+$  fest. Die Hauptserie liegt im extremen Ultraviolett. Analog den Elementen der III. Gruppe bildet die Serie des C II ein Dublettsystem, wie es nach den spektr. Gesetzen zu erwarten war. Die höchsten Termen werden durch die Grenzen der Serien 196612 u. 196670 gebildet, aus welchen das Ionisierungspotential des C zu 24,3 Volt berechnet wird. Das Zahlenmaterial ist ausführlich in Tabellen wiedergegeben. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 105. 299—310. South Kensington.)

BECKER.

Walther Gerlach, *Über das Jodspektrum, mit einem Anhang über das Bandenspektrum des Quecksilbers*. Bei den vom Vf. u. Gromann zwecks Auffindung des Elektronenaffinitätsspektrum des J-Atoms durchgeführten Verss. wurde das J-Spektrum im Bereich von 8000 bis 2100  $\text{\AA}$ . bei verschiedenster elektr. Anregung, besonders elektrodenloser Anregung, Dampfdrücken zwischen  $< 0,01$  bis 10 mm u. Temp. 0 bis  $1050^\circ$  untersucht. Die Spektren bestanden aus Linien, einem kontinuierlichen Band von ca. 4600 bis 2100, dem bekannten Bandenspektrum rot bis ca. 4900, 4 typ. Bandengruppen u. 2 aus dem ganzen Charakter des übrigen Spektrum herausfallenden kurzen kontinuierlichen Bändern bei 4800 u. 3460  $\text{\AA}$ . Letzteres,  $3460 \pm 5 \text{ \AA}$ . für die langwellige Grenze, wird als das Elektronenaffinitätsspektrum des J-Atoms angesprochen. Die hieraus folgende Elektronenaffinität von 81,8 cal. pro Mol. ist in Übereinstimmung mit BOERNs gittertheoret. Werte. Die Ausdehnung dieses Elektronenaffinitätsspektrums nach kurzen Wellen ist nicht mit Sicherheit zu ermitteln, da schon bei ca.  $\lambda$  3360 eine Bande einsetzt. Die bisher allgemein dem Hg-Spektrum zugeordneten Banden gehören nicht einem Hg-Mol. an. Diese Banden sind offenbar einem Hg-Na-Mol. zuzuschreiben. (Physikal. Ztschr. 24. 467—69. 1923. Frankfurt a. M.)

K. WOLF.

Léon und Eugène Bloch, *Funkenspektren höherer Ordnung von Quecksilber*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 853; C. 1923. III. 978.) Vf. gehen von folgender Problemstellung aus. Das Bogenspektrum ist charakterist. für das neutrale Atom. Hat aber das Atom 1, 2, 3 usw. Elektronen verloren, so wird das Abtrennen eines weiteren Elektrons u. seine Rückkehr zur Anfangsbahn die Emission eines Funkenspektrums veranlassen. Es muß daher nicht nur ein Funkenspektrum erster Ordnung existieren, sondern Funkenspektren höherer Ordnung, die einem zweifach, dreifach usw. ionisierten Atom entsprechen. Die mit einer elektrodenlosen Entladungsröhre nach THOMSON für Hg durchgeführten Verss. sind tabellar. geordnet u. ergeben Funkenspektren der 1., 2. u. 3. Ordnung ( $E_1, E_2, E_3$ ) für  $\lambda$  6149 bis  $\lambda$  2224. Die hierbei benutzte Analysenmethode wird eingehend beschrieben. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 333—48. 1923.)

K. WOLF.

A. Ehringhaus und H. Ross, *Nachtrag zu der Untersuchung: „Über die Abhängigkeit der relativen Dispersion der Doppelbrechung vom Atomgewicht“*. (Vgl.

S. 399.) Nachtrag der Doppelbrechung u. des Brechungsexponenten des  $Rb_2S_2O_8$ . (Ztschr. f. Krystallogr. 59. 249—50. Göttingen, Hamburg.) BECKER.

E. O. Hulburt, *Magnetische und natürliche Rotationsdispersion in absorbierenden Medien*. Vf. weist darauf hin, daß die Lorentzsche Elektronentheorie der Rotationsdispersion in völlig durchlässigen Fl. einen gegenüber dem experimentellen Befund abweichenden Wert ergibt, vermutlich infolge der Absorption. Vf. berücksichtigt die letztere u. erhält vereinfachte Formeln für die Rotation für Wellenlängen, die genügend von der krit. Wellenlänge abliegen, vorausgesetzt daß der Brechungsindex u. Extinktionskoeffizient den Lorentzschen Dispersionsgleichungen mit einer Resonanzfrequenz entsprechen. Die Gleichung für die magnet. Rotation in isotropen Medien stimmt gut mit den experimentellen Resultaten für  $CS_2$  u.  $\alpha$ -Monobromnaphthalin überein. Es wird ein Ansatz entwickelt, der die natürliche Rotation in jedem Medium richtig darstellen soll. (Physical Review [2] 22. 180—87. 1923; Jowa Univ.)

FRANKENBURGER.

D. B. Deodhar und G. B. Deodhar, *Polarisationseffekte an Häutchen gewisser geschmolzener Salze*. Vff. verdampfen eine Lsg. auf einem Glas zur Trockne; schmelzen dann das Salz u. lassen es sich abkühlen. Beim  $KNO_3$  u.  $KClO_4$  haben TALBOT u. RAYLEIGH (RAYLEIGH, Collected papers, Vol. 6) bei Betrachtung des entstandenen Häutchens geschmolzenen Salzes u. Mkr. mit gekreuzten Nicols unregelmäßig verteilte, von Hell zu Dunkel wechselnde, oftmals gefärbte Flecken beobachtet. Vff. konstatieren dasselbe für  $AgNO_3$  u. Benzoesäure. Der Effekt verliert mit der Zeit an Intensität, kann aber sogar nach 6 Monaten noch beobachtet werden. Ebenso zeigen Häutchen den Effekt, die beim Verdampfen einer binären Lsg. von je 2 der folgenden Substanzen entstehen: Alaun, Borsäure, Borax u. Citronensäure. Zweifellos beruht das Phänomen auf der mechan. B. von Streifen beim Abkühlen des Häutchens, ähnlich denen, die beim langsamen Kühlen des Glases unterhalb seines Erweichungspunktes entstehen. (Physical Review [2] 22. 405—7. 1923. Lucknow Univ.)

FRANKENBURGER.

L. Longchambon, *Experimentelle Versuche über die Zirkularpolarisation kristallisierter Körper*. Die Zirkularpolarisation ist eine für jeden Stoff unveränderliche Größe. Sie ist ein Zeichen fehlender Symmetrie, u. enantiomorphe u. opt. akt. Körper zeigen sie immer. Verschiedene Körper mit besonders hoher Zirkularpolarisation haben einen besonderen Glanz. Das Tageslicht wird an den Inneren Krystallflächen reflektiert u. polarisiert. Untersucht wurden die *Formiate* von  $Pb$ ,  $Sr$  u.  $Ba$ ; die *Sulfate* des  $Zn$ ,  $Mg$  u.  $Ni$ ; das *Magnesiumchromat*, *Hydrarsulfat*, *Schwefel*, *Ammoniumoxalat*, die beiden Modifikationen der *Jodsäure*, *Rohrzucker*, *Asparagin* *Ammoniumtartrat*, *Ammonium-* u. *Bariummolybdat*, *Benzilsiden-* u. *Aniscampher* in festem Zustand. Vf. kommt zu folgenden Ergebnissen: Es ist gleichgültig, ob die Substanz in festem oder fl. Zustand untersucht wird. Die Zirkularpolarisation ist die empfindlichste Methode, um den unsymmetr. Bau von Krystallen zu veranschaulichen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 45. 161—252. 1922.) EN.

Antonio Carrelli, *Über polarisiertes Fluorescenzlicht*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 272; C. 1923. III. 287.) Vf. bestätigt die früheren Beobachtungen (vgl. WEIGERT, Physikal. Ztschr. 23. 232; C. 1922. III. 1365 u. SCHMIDT, Physikal. Ztschr. 23. 233; C. 1922. III. 1366) über den Einfluß des Lösungsm. auf die Polarisation des Fluorescenzlichtes einer Lsg. u. zeigt an einer Lsg. von *Uranin* in Glycerin, daß die Polarisation von den Teilchen abzuleiten ist u. nicht vom Dichroismus der Lsg. oder Diffusionserscheinungen abhängt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 21—23.)

DEHN.

William P. Headden, *Verhalten der Calcite gegen Radiumstrahlen*. Ra erzeugt in gelben u. roten Calciten eine orange Phosphorescenz. Den  $\alpha$ -Strahlen ist es nur möglich, auf fein gepulverte Proben in der Hitze zu wirken, während die  $\gamma$ -Strahlen

sehr stark wirksam sind. Die  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen zusammen wirkten sowohl bei gewöhnlicher Temp., wie in der Hitze auf alle Proben von Missouri usw. Aber in 3 „dog-tooth“ Späten, einem Krystall 16 R—0,5 R u. in künstlichem  $\text{CaCO}_3$ , war die Phosphorescenz so kurz, daß man nur von Luminescenz reden kann. Kathodenstrahlen geben immer Phosphorescenz. Radium u. Emanation geben nach Entfärbung in der Hitze orange Phosphorescenz von 4std. Dauer u. färben außerdem die Krystalle gelb, wie auch die meisten farblosen Calcite gelb gefärbt werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 6. 247—61. 1923. Colorado.) ENSZLIN.

#### A<sub>1</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

Eugenie Siegler und R. Cernatesco, *Das Potential der Metalle in reinen Flüssigkeiten*. Vff. bestimmen die Potentialdifferenz Fl.-Metall nach der Methode von POGGENDORFF. Das U-förmige Element enthielt die zu untersuchende reine Fl., in dessen einen Schenkel ein Pt-Faden als Anode, in dessen anderen die Kathode aus dem zu untersuchenden Metall tauchte. Die EK. des Akkumulators wurde beständig mit einem Westonelement verglichen. Die Bestst. wurden mit einem Lippmann-Capillarelektrometer unter Beachtung folgender 3 Vorsichtsmaßregeln ausgeführt: 1. um Polarisationserscheinungen zu vermeiden, wurde der Strom nur im Augenblick der Messung geschlossen; 2. um die durch Bewegung hervorgerufene EK. zu umgehen, blieben die Elektroden unbeweglich; 3. die Zeit wurde vom Augenblick des Eintauchens der Elektrode in die Fl. an gerechnet. Die Metalle von KAHLBAUM wurden, um eine glatte Oberfläche zu erzielen, mit Schmirgelpapier poliert. Es wurden gemessen Zn, Ni, Cu, Pb, Cd, Al, Ag; gegen Chinolin, Glycerin, o-Toluidin, Anilin, Nitroäthan, Propylalkohol, W. In Chinolin ergibt sich folgende Spannungsreihe Al (0,973), Zn (0,716), Cd (0,450), Pb (0,430), Cu (0,349), Ni (0,285), Ag (0,202) u. in Nitroäthan Al (1,075), Zn (1,042), Pb (0,641), Cd (0,507), Ni (0,339), Cu (0,172), Ag (0,150), während in den übrigen Fl. die Reihenfolge Al, Zn, Cd, Pb, Ni, Cu, Ag ist, u. zwar sind die Potentiale in Volt in:

	Al	Zn	Cd	Pb	Ni	Cu	Ag
Glycerin . . . .	1,189	0,928	0,813	—	0,458	0,229	0,183
o-Toluidin . . . .	1,195	0,951	0,606	0,588	0,408	0,289	0,092
Anilin . . . . .	1,069	0,787	0,508	0,435	0,255	0,236	0,0806
Propylalkohol . .	1,150	0,927	0,732	0,721	0,474	0,234	0,100
W. . . . .	1,307	1,150	0,807	0,753	0,559	0,355	0,199

Die angegebenen Zahlen sind die Endwerte der Potentiale. Es zeigt sich, daß die Potentiale der Metalle in reinen Fl. sich mit der Zeit ändern. (Tabellen vgl. im Original.) Die Kurven, welche das Potential als Funktion der Zeit darstellen, sind fallend u. nähern sich asymptot. einem Endwert. Das Verh. läßt sich durch die osmot. Theorie erklären. Unter der Annahme, daß die Kationen der reinen Fl. bei der Ankunft an der Oberfläche des Metalls die Änderung des Potentials bewirken, ist der Mechanismus der Auflösung eines Metalls in reinen Fl. derselbe wie der in Säuren. Die Reihenfolge der Metalle ist mit den wenigen obigen Ausnahmen unabhängig von der Fl. Aus elektrolyt. u. thermodynam. Gesetzen folgt, daß die EK. eines Elementes, welches isotherm u. reversibel arbeitet, unabhängig vom Lösungsm. ist, daß das Verhältnis der Spannungen bei Auflösung eines Metalls in 2 Fl. gleich dem Verteilungskoeffizienten des metall. Ions in den Fl. ist, welcher für alle Ionen der gleiche ist. Das Potential eines Metalls gegenüber der Lsg. eines seiner Salze ist unabhängig vom Lösungsm., wenn die Lsg. gesätt. oder im Verteilungsgleichgewicht ist. Das elektrolyt. Potential eines Metalls in einer Fl. läßt sich als Funktion des Potentials desselben Metalls in einer andern Fl. u. dem Verteilungskoeffizienten der Ionen in diesen Fl. berechnen. Fl. mit großer DE. haben auch ein großes Potential gegen Metalle, jedoch ist

dieser Parallelismus nur qualitativ. In ein u. derselben Fl. wird das Potential eines Metalls lediglich durch seine Stellung im period. System bestimmt. Mit Hilfe der osmot. Theorie zeigen Vff., daß die obigen Ergebnisse auch aus der Born-Kosselschen u. der Langmuirschen Theorie der polaren u. homöopolaren Bindungen folgt. (Ann. scient. Univ. Jassy 12. 155—220. Jassy, Univ.) JOSEPHY.

Ernest Wilson und E. F. Herroun, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Magnetit*. Vff. messen den spezif. Widerstand verschiedener Magnetite u. dessen Abhängigkeit von Temp., Druck u. einem Magnetfeld. Die elektr. Leitfähigkeit der einzelnen Proben schwankt sehr nach ihrem Fundort. Desgleichen der Temperaturkoeffizient, welcher für die einzelnen Magnetitarten (zwischen 10 u. 100°) zwischen 0,0027 u. 0,012 liegt. Das Verhältnis der Leitfähigkeit bei der Temp. der fl. Luft u. bei 10° war für folgende Proben aus Rußland 803, New York (Orginal) 972, New York (Slaty) 572, Arkansas 165, Tilly Foster 651. Wurden die Magnetite eine Zeit lang einer Wärmebehandlung bei etwa 800° unterworfen, so nahm der Temperaturkoeffizient ab. Bei dem russ. Magnetit sank z. B. dann das Verhältnis von 803 auf 298. Nach mehrmaliger Wärmebehandlung betrug der spezifische Widerstand bei Zimmertemp. der Magnetite aus Arkansas 1,1, New York (Orginal) 769, Rußland 72,9 Ohm. Eine Beanspruchung von 887 kg/cm<sup>2</sup> erniedrigte die Werte um 1,1—3,95%; ein Magnetfeld von  $H = 1,520 - 1,750$  um 0,44—2,9%. Bei gleichzeitiger Wrkg. des mechan. Druckes u. des Magnetfeldes wird der spezif. Widerstand stärker beeinflußt als bei Wrkg. eines dieser Faktoren allein. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 105. 334—45.) BECKER.

Arthur Voigt und Wilhelm Biltz, *Über das elektrolytische Leitvermögen geschmolzener Chloride*. (Vgl. BILTZ u. VOIGT, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 39; C. 1923. I. 1211. BILTZ u. KLEMM, S. 25.) Um völligen Anschluss von W. zu sichern, wurden die Chloride in einem in sich geschlossenen App. hergestellt u. in das angeblasene Leitfähigkeitsgefäß überdestilliert. Die über 400° schmelzenden Chloride von Be, U, Th, La, Pr u. Nd wurden aus Oxyd, Zuckerkohle u. Cl<sub>2</sub> oder Oxyd, CCl<sub>4</sub> u. Cl<sub>2</sub>, die übrigen aus den Elementen u. Cl<sub>2</sub> hergestellt.  $\kappa$  = spez. Leitfähigkeit bei Temp.  $t$ .  $BeCl_2$   $\kappa_{451}$  0,00319;  $\kappa_{473}$  0,00868.  $UCl_4$   $\kappa_{570}$  0,34;  $\kappa_{590}$  0,48.  $ThCl_4$   $\kappa_{514}$  0,61;  $\kappa_{591}$  0,78.  $LaCl_3$   $\kappa_{950}$  1,30;  $\kappa_{1125}$  1,77.  $PrCl_3$   $\kappa_{834}$  0,82;  $\kappa_{985}$  1,26.  $NdCl_3$   $\kappa_{775}$  0,63;  $\kappa_{900}$  0,945.  $PbCl_2$   $\kappa_0$   $\approx 8 \cdot 10^{-7}$ .  $VCl_4$ ,  $PbCl_2$  u.  $PbCl_4$  völlige Nichtleiter.  $BiCl_3$   $\kappa_{466}$  0,442;  $\kappa_{550}$  0,555. [ $ScCl_3$ ]<sub>n</sub>  $\kappa_{18}$   $2 \cdot 10^{-7}$ . Sogenanntes [ $TeCl_4$ ]<sub>n</sub>  $\kappa_{205}$  0,042;  $\kappa_{208}$  0,151.  $TeCl_4$   $\kappa_{238}$  0,1145;  $\kappa_{316}$  0,203.  $MoCl_5$   $\kappa_{216}$   $1,8 \cdot 10^{-6}$ ;  $\kappa_{258}$   $7,5 \cdot 10^{-6}$ .  $WCl_6$   $\kappa_{280}$   $1,98 \cdot 10^{-6}$ ;  $\kappa_{315}$   $3,38 \cdot 10^{-6}$ ;  $\kappa_{328}$   $6,94 \cdot 10^{-6}$ .  $WCl_5$  (Mischverb.)  $\kappa_{250}$   $0,67 \cdot 10^{-6}$ ;  $\kappa_{235}$   $1,62 \cdot 10^{-6}$ ;  $\kappa_{308}$   $1,84 \cdot 10^{-6}$ .  $SeCl_4$ ,  $AuCl_3$ ,  $TiCl_4$  u.  $ZrCl_4$  sind nicht unzers. schmelzbar.  $AuCl_3$  in CS<sub>2</sub> gel., isoliert,  $ZrCl_4$  löst sich nicht in fl. Cl<sub>2</sub>, hat also wohl ein Ionengitter u. ist deshalb den Leitern zuzuzählen. Bei vielen Schmelzelektrolyten ist die Temp.-Abhängigkeit von  $H$  verhältnismäßig gering (vgl. nachst. Ref.). Während in wss. Lsg. Unterschiede im Leitvermögen u. ihre Abhängigkeit vom Atomvolumen durch Hydratation nivelliert oder gar ins Gegenteil des zu Erwartenden verkehrt werden, sinkt bei vergleichbaren Schmelzelektrolyten  $\kappa$  regelmäßig mit zunehmendem Atomvolumen. Folgende F. u. Kp. wurden neu ermittelt:  $SeCl_4$  F. 940°, Kp. < 940° (Sublimationspunkt. Die Reduktion);  $ThCl_4$  F. < 814°, Kp. 922°;  $NdCl_3$  F. < 775°, Kp. > 1000°;  $PrCl_3$  F. 785°, Kp. > 1000°;  $LaCl_3$  F. 860°, Kp. > 1000°.  $TeCl_4$  löste geschmolzen die Pt-Elektroden glatt auf u. wurde deshalb mit Ta-Elektroden untersucht.  $SeCl_4$  durch Behandeln einer Lsg. von Se in rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit HCl u. Reinigen des roten Öls durch Hochvakuumdest. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 133. 277—305. Hannover.) REIHLEN.

Wilhelm Biltz, *Notiz über den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Leitvermögens*. (Vgl. vorst. Ref.). Der Temperaturkoeffizient  $C$  aller Elektrolyte ist in erster Linie durch den Absolutbetrag ihres Leitvermögens bestimmt, weitgehend

unabhängig von der Stoffart u. davon, ob Schmelzen, Legg., amorphe oder kristallin. Stoffe vorliegen. Trägt man  $C$  als Abszisse,  $\alpha$  als Ordinate auf, so erhält man eine Kurve, die sich zunächst kaum, dann stärker von der Ordinatenachse entfernt u. schließlich der Abszissenachse folgt.

Die Kurve hat links der Ordinate eine Fortsetzung, wenn man die Metalle mit ihrer hohen Leitfähigkeit, die mit steigender Temp. bekanntlich abnimmt u. schließlich den Zustand der Supraleitfähigkeit bei tiefsten Temp. mit einbezieht. Den Übergang zwischen den Metallen u. bestleitenden Schmelzen bilden einige kristallisierte Sulfide, deren  $\alpha$  bald positiv bald negativ ist. Der Betrag von  $C$  zwischen  $-\infty$  u. etwa 1 ist durch den Absolutbetrag von  $\alpha$  zwischen  $\infty$  u. 0 dahin bestimmt, daß bei sinkendem  $\alpha$   $C$  von negativen Werten über Null zu positiven wächst, aber langsamer, als  $\alpha$  sinkt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 133. 306—11. Hannover.)

REIHLEN.

Wilhelm Biltz, *Über Schmelzelektrolyte, Bornsche Gitterkräfte und die Konstitution der Salze.* (Vgl. vorst. Ref.) Von 61 geschmolzenen Chloriden leiten die meisten (31) gut  $\alpha$  1—0,1 oder sehr schlecht (26),  $\alpha < 10^{-4}$ ; dazwischen stehen nur  $ZnCl_2$ ,  $BeCl_2$ ,  $HgCl_2$ , u.  $HgCl$  ( $H$   $10^{-2}$ — $10^{-4}$ ). Innerhalb der Gruppen u. Perioden des period. Systems ist der sprunghafte Übergang von Nichtleitern zu Leitern durch eine Linie darstellbar, die sich von Gruppe zu Gruppe nach den schweren Elementen hin verschiebt. Links der Linien stehen fast nur Nichtleiter, rechts herrscht ziemliche Mannigfaltigkeit. Bei denselben Elementen leiten die niedern Chloride oft gut, die hohen sehr schlecht. Die maximale Valenzzahl der Metalle in gut leitenden Chloriden ist 4. Im allgemeinen sind niedrig schmelzende Chloride Nichtleiter, hochschmelzende gute Leiter, isolierende Chloride lösen sich in fl.  $Cl_2$ , leitende nicht. Fehlen von Leitvermögen beweist nicht, wie Vf. früher angenommen hatte, das Nichtvorhandensein von Ionen bzw. bat mit dem Elektronenübergang als Primärvorgang bei der Molekülbildung (Vgl. KOSSEL, Ann. der Physik 49, 229. C. 1916. I. 819) nichts zu tun. Die Erklärung der Unterschiede der Elemente innerhalb der einzelnen Gruppen ist mit Hilfe der Einführung der Bornschen Abstufungskräfte in die Kosselsche Theorie möglich. Die Dissoziation in der Schmelze ist um so kleiner, je höher die Ladung u. um so größer, je größer die Gesamtzahl der Elektronen der Ionen ist.  $H^+$ -Ionen dissoziieren im Schmelzen nicht ab, weil ihre Elektronenhülle gleich Null ist;  $H^-$ -Ionen ( $LiH$ ) dissoziieren ab, weil sie von 2 Elektronen umgeben sind. Die Bornschen Kräfte reichen nie aus, um die elektrostat. Anziehungskräfte eines  $> 4$ fach geladenen Ions zu überwinden; Chloride  $> 4$ -Cl-Ionen sind geschmolzen deshalb stets Nichtleiter. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 133 312—24. Hannover.)

REIHLEN.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux und Alfred Thomas Ward, *Die Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure.* Vf. bestimmen aus dem Aktivitätskoeffizienten die zweite u. dritte Dissoziationskonst. der  $H_3PO_4$  zu  $K_2 = 6,05 \cdot 10^{-8}$  ( $N_2H_5PO_4$ ) u.  $K_3 = 1,54 \cdot 10^{-12}$  ( $N_2H_6PPO_4$ ) für eine Konz. von  $C = 0,02$ . (Journ. Chem. Soc. London 125. 423—26. Nottingham.)

BECKER.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux und Alfred Thomas Ward, *Berechnung der Neutralisation von Säuregemischen und ein Universal-Puffergemisch.* (Vgl. vorst. Ref.) Auf Grund einer früher angegebenen Ableitung (PRIDEAUX, Proc. Royal Soc. London Serie A. 91. 537; C. 1915. II. 1093) berechnet Vf. die Wasserstoffexponenten u. Dissoziationskonstanten schwacher Säuren u. ihrer Gemische miteinander. Diese Methode ist auch zur Berechnung von Puffergemischen geeignet. (Journ. Chem. Soc. London 125. 426—29. Nottingham.)

BECKER.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux und Alfred Thomas Ward, *Die Dissoziationskonstante von Borsäure.* Setzt man die Aktivitäten (effektiven Konz.) des Ions u. der undissoziierten Säure dem neutralisierten bzw. unneutralisierten

Teil der Säure gleich, so erhält man scheinbare Konstanten, die, wie aus einer Zusammenstellung von Verss. der Vf. u. anderer Autoren ersichtlich ist, mit wachsendem Neutralisationsgrad  $R$  u. mit wachsender Konz.  $C$  fallen, bei Zugabe von Neutralsalz aber steigen. Unter der Annahme, daß die Aktivität von  $H_2BO_3'$  gleich der von LEWIS u. RANDALL („Thermodynamics“) für  $ClO_3'$  entsprechender Ionenkonz. ist, wird die wahre Dissoziationskonstante  $k$  aus in Ggw. von NaCl angestellten Verss. berechnet. Es wird bei ca.  $18^\circ$  u.  $C = 0,02$ -n. für  $R = 0,25$   $k \times 10^{10} = 6,3$ ,  $R = 0,50$   $k \times 10^{10} = 6,2$ ,  $R = 0,75$   $k \times 10^{10} = 5,3$ . (Journ. Chem. Soc. London 125. 69—71. Nottingham, Univ.) HERTEB.

I. M. Kolthoff, Die Dissoziationskonstante von Lithiumhydroxyd. Die zweite Dissoziationskonstante der Salicylsäure. Die colorimetr. Best. der  $[OH^-]$  von LiOH in 1-n. u. 0,5 n. LiCl-Lsg. gibt, im Gegensatz zu dem Plusfehler bei den K- u. Na-Verbb., einen Minusfehler. Dieser ist demnach nicht als „Salzfehler“ zu betrachten, sondern rührt daher, daß die Li-Ionen  $OH^-$ -Ionen binden, d. h. LiOH nicht, wie KOH usw., als sehr starke Base gelten kann. Vf. nimmt an, daß der eigentliche, durch das Li-Salz bewirkte Salzfehler gleich dem anderer ein-einwertiger Elektrolyte, also (in POH) für n. LiCl = +0,13, für 0,5 n. LiCl = +0,09, für 0,2 n. LiCl = +0,06 ist. Durch Korrigieren hiernach ergibt sich die  $[OH^-]$  der Mischung; die Differenz gegen die  $[OH^-]$  in reiner LiOH-Lsg. gibt die von Li gebundenen  $OH^-$ , also  $[LiOH]$ ;  $[Li^+]$  ist aus der Konz. des LiCl u. dessen Dissoziationsgrad bekannt. So ist  $K_{LiOH}$  zu berechnen. Ergebnisse: In n. LiCl Mittel aus 4 Bestd. 0,44, in 0,5 n. LiCl desgl. 0,48, in 0,2 n. LiCl 0,74; in n.  $Li_2SO_4$  (Salzfehlerkorrektur in POH hier = 0,28) 0,38. Also  $K_{LiOH} =$  etwa 0,5. — Ähnlich bestimmt Vf. die  $K_2$  der Salicylsäure: Lsg. Na-Salicylat von bekannter  $[Sal^-Na^+]$  mit NaOH verschiedener Konz., colorimetr. Best. von  $[OH^-]$  mit „Nitramin“ (Salzkorrektur für das Salicylat). Aus  $[OH^-]$  u.  $K_{H_2O}$  ergibt sich  $[H^+]$ ; Differenz der  $[OH^-]$  entspricht  $[Sal^-Na^+]$ ; es wird angenommen, daß  $[Sal^-]:[Sal^-Na^+] = 0,9$ ;  $[Sal^-Na^+]:[Sal^-Na^+]$  Mittelwert aus je 4 Bestd. in 0,1-n. u. 0,2-n. Na-Salicylat:  $K_2 = 3,6 \cdot 10^{-14}$ . (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 969—72. 1923. Utrecht, Univ.) ARNDT.

I. M. Kolthoff, Die Dissoziationskonstante der Erdalkalihydroxyde. Nach älteren Leitfähigkeitsmessungen sind diese starke Basen; jedoch gilt dies nur für  $K_1$  entspr.  $Me(OH)_2 \rightleftharpoons MeOH^+ + OH^-$ ; die  $K_2$  für  $MeOH^+ \rightleftharpoons Me^{2+} + OH^-$  ist bisher unbekannt. Vf. bestimmt sie ähnlich wie  $K_{LiOH}$  (vorst. Ref.). Lsg. von  $BaCl_2$  usw. mit NaOH in verschiedener Konz.; colorimetr. Best. der  $[OH^-]$  mit Nitramin; Salzfehlerkorrektur (in POH) wie bei anderen ein-zweiwertigen Elektrolyten, d. h. für 1 n.  $BaCl_2 = +0,28$ ; 0,5-n. = +0,16; 0,2-n. = +0,10; 0,1-n. = +0,06.  $[NaOH]$  minus  $[OH^-]$  gibt  $[BaOHCl]$ ; ursprünglich Konz.  $BaCl_2$  minus  $[BaOHCl]$  gibt  $[BaCl_2]$ . Das Verhältnis der Dissoziationsgrade  $BaCl_2 : BaOHCl$  wird wie bei sonstigen ein-einwertigen u. ein-zweiwertigen Elektrolyten angenommen, d. h. für 0,2-n. = 0,85; 0,5-n. = 0,81; 1-n. = 0,77. So ergibt sich  $[Ba^{2+}]:[BaOH^+]$ ; danach  $K_2$  berechnet. Ergebnisse:  $Ba(OH)_2$ : Gesamtmittel aus 4 Versuchsreihen  $K_2 = 0,19 \pm 0,02$ .  $Sr(OH)_2$ : Gesamtmittel aus 3 Versuchsreihen  $K_2 = 0,15 \pm 0,01$ .  $Ca(OH)_2$ : Gesamtmittel aus 3 Versuchsreihen  $K_2 = 0,085 \pm 0,005$ .

Bei Mg würde mit NaOH  $Mg(OH)_2$  ausfallen. Daher wird reine Lsg. von  $MgCl_2$  bei  $18^\circ$  mit reinem  $MgO$  gesättigt; dies löst sich als  $MgOHCl$ , dessen Konz. (Größenordnung  $10^{-4}$ ) durch Titration mit 0,01-n. HCl (Mittel zwischen Werten mit Methylrot u. Phenolphthalein) bestimmt wird. Außerdem wird  $[OH^-]$  (Größenordnung  $10^{-6}$ ) ermittelt, indem colorimetr. mit Phenolphthalein PH bestimmt, für Salzfehler korrigiert u. auf POH umgerechnet wird. Weitere Rechnung wie oben. — Gesamtmittel aus 4 Versuchsreihen  $K_2 = 0,004 \pm 0,001$ ;  $Mg(OH)_2$  ist also eine viel schwächere Base als die drei übrigen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 973—79. 1923. Utrecht, Univ.) ARNDT.

A. B. Bryan, *Dielektrische Verluste bei Erregung flüssiger Dielektrica mit Radiofrequenzen*. Vf. benützt die Methode der Widerstandsänderung zur Messung der Phasendifferenz  $\psi$  u. der DE. K für Frequenzen zwischen  $2 \times 10^5$  u.  $14 \times 10^5$  Perioden pro sec. Die Resultate lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen: für sorgfältig getrocknetes Nitrobenzol bei  $30^\circ \varphi = 0,28^\circ + 6,03 \times 10^4/f$ ; für dest. W. bei  $23,5^\circ \psi = 0,8^\circ + 2,09 \times 10^6/f$ . Dies spricht dafür, daß neben dem wahren dielekt. Verlust ein,  $1/f$ -proportionaler Leitungsverlust in der Fl. stattfindet. Für Xylol bleibt  $\psi$  unter der Grenze der Meßbarkeit, nämlich kleiner als  $0,01^\circ$  bei  $3 \times 10^5$  Perioden. K erweist sich als prakt. unabhängig von der Frequenz, es ist für Xylol 2,24 u. für W. etwa 100. K nimmt beim Nitrobenzol von 42 bei  $20^\circ$  auf 24 bei  $14,2^\circ$  ab, während  $\psi$  im gleichen Temp.-Bereich auf das 7fache ansteigt; dies gilt für ein Präparat, für welches  $\psi$  12mal größer ist als für ein sorgfältig getrocknetes Nitrobenzol. (Physical Review [2] 22. 399—404. 1923. Houston [Tex.]

FRANKENBURGER.

B. D. Kleeman, *Die Werte der elektrischen Momente der Atome und ihr Zusammenhang mit anderen Größen*. Vf. entwickelt eine Theorie über den Dipolcharakter der Atome u. Moll. auf Grund von Betrachtungen über die Art der Anziehungskräfte, die zwischen polaren Einzelteilchen auftreten, u. deren Zusammenhang mit den krit. Größen, der Verdampfungswärme usw. Für die elektr. Momente der Atome werden Ansätze formuliert: dasjenige eines Atoms ist  $M_a = 10^{-19} \cdot N^2$  ( $N$  = Ordnungszahl), das eines Mol.  $M = 10^{-19} \cdot \sum N^2$ , wobei  $\sum N^2$  gleich der Summe der  $N$  der das betreffende Mol. zusammensetzenden Atome gesetzt ist. Auch werden Schätzungen des Abstandes  $x$  der Ladungen des Dipols gegeben; er ist an der Größenordnung  $10^{-10}$ . Das Auftreten des Dipolcharakters rührt nach Ansicht des Vf. daher, daß der Kern in unyymm. Stellung im Atom gelagert ist. Ferner werden die Folgerungen diskutiert, die sich diesen Betrachtungen für die dielekt. Eigenschaften der Gase u. Fl. ergeben; es zeigt sich, daß die üblichen elektr. Feldstärken einen nur sehr geringen richtunggebenden Einfluß auf die Dipole ausüben. Auch für die spezif. Wärme der Gase wird ein Zusammenhang mit den elektr. Momenten der Atome aufgezeigt. (Journ. Franklin Inst. 196. 479—93. 1923. Schenectady [N. Y.], General Electr. Comp.)

FRANKENBURGER.

W. Byron Brown, *Wärmeleitfähigkeiten einiger Metalle im festen und flüssigen Zustand*. Vf. bestimmt die Wärmeleitfähigkeiten einiger Metalle u. eutekt. Legierungen über u. unter ihren FF. von  $50$ — $400^\circ$ . Benutzt wird eine Schutzringmethode: ein zylindr. Stab aus dem betreffenden Metall 1,5 cm dick u. 12 cm lang wird von einer Schieferöhre u. außerhalb derselben von einem hohlen Messingzylinder umfaßt. Mittels elektr. Heizung am oberen Ende u. Kühlung durch fließendes W. am unteren Ende wird ein gleicher Temp.-Abfall im Stab u. im Außenzylinder verursacht. Korrekturen für Wärmeverluste werden entsprechend angewendet. Die Leitfähigkeiten von Sn u. Cd nehmen beim F. auf  $1/2$  respektive  $1/2$  ab, beim Tl zeigt sich ein Abfall auf etwa  $1/10$  bei  $120^\circ$ . Die Temp.-Koeffizienten sind über u. unter dem F. etwa die gleichen:  $-5 \times 10^{-5}$  (Sn),  $+21 \cdot 10^{-5}$  (W),  $+8 \times 10^{-5}$  (Th). Für die Eutektica: Sn 0,92, Zn 0,08; Sn 0,62, Pb 0,38; Pb 0,87, Sb 0,13; Pb 0,46, Bi 0,54 sind die Temp.-Koeffizienten für die Fl. alle positive Konstanten u. haben bei  $300^\circ$  Werte von 6,0011 (Pb-Bi) bis zu 0,0030 (Pb-Sb), die derjenigen der Gase bei dieser Temp. größtmäßig nahe stehen u. somit für einen gleichen Mechanismus der Wärmeleitung in beiden Fällen sprechen. Unter den FF. variieren die Kurven; die für (Sn-Zn) steigt mit der Temp. an, 2 andere nehmen mit ihr ab, die (Pb-Sb)-Legierung zeigt ein Maximum. Der plötzliche Abfall beim Schmelzen ändert sich von  $2/3$  für Sn-Zn u. Pb-Sn auf  $1/10$  für Bi-Pb. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sprechen für eine polymorphe Umwandlung des Tl bei  $120^\circ$ . (Physical Review [2] 22. 171—79. 1923. Ohio, Univ.)

FRANKENBURGER.

Frank Maurice Cray und William Edward Garner, *Die schnelle Vermischung heißer brennbarer Gase mit Luft*. In kleinen Stahlbehältern eingeschlossene Pikrinsäure wurde in einem mit Luft gefüllten geschlossenen Gefäß von 86,7 Liter Inhalt durch Bleiazid zur Explosion gebracht u. die Prodd. der Rk. analysiert. Das „Nachbrennen“ ist bis zu einem gewissen Grade abhängig von dem Vol. der Luft, in die die Explosionsgase geschleudert werden; übersteigt das Verhältnis zwischen Gewicht des Sprengstoffs u. Luftvol. einen bestimmten Wert, so tritt Verbrennung ein. Die Resultate änderten sich mit der Wandstärke des Stahlbehälters. Eine Interpretation ist schwierig, da die zu dessen Zertümmerung aufzuwendende Energie u. die damit verbundene Abkühlung unbekannt sind. — Bei der Explosion von  $C_2H_2$ - $O_2$ -Gemischen, die sich in dünnwandigen Glasgefäßen befanden, in einem luftgefüllten Gefäß von 1600 ccm trat stets Verbrennung ein. Sie war um so vollständiger, je größer die Explosionsgeschwindigkeit war. Das Verhältnis  $CO_2$ :CO betrug für  $3O_2 + C_2H_2$ , 25,9, für  $O_2 + 3C_2H_2$ , 13,1. Von der angewandten Gasmenge war es wenig abhängig; für  $C_2H_2 + O_2$  war es bei 32,0 ccm Gas 12,3, bei 175 cm 9,1. Ausscheidung von C trat nur ein, wenn zur Verbrennung nicht genügend  $O_2$  zur Verfügung stand; außerdem wurden dann  $C_2H_2$  u. gesätt. KW-stoffe gefunden. War das Gefäß statt mit Luft mit  $N_2$  gefüllt, so entstand ein gasförmiges Prod., das ammoniakal. Ag-Lsg. schnell reduzierte, aber auf Schiff'sches Reagens nicht einwirkte, also anscheinend kein Aldehyd war. (Journ. Chem. Soc. London 125. 57—69. London, Univ. u. Woolwich, Königl. Arsenal.) HER.

William A. Bone, Dudley M. Newitt und Donald T. A. Townend, *Der relative Einfluß von Wasserdampf und Wasserstoff auf die Explosion von Kohlenoxyd-Luft-Gemischen bei hohen Drucken*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 103 205; C. 1923. III. 1199.) Die Verss. wurden in dem von BONE u. HAWARD (Proc. Royal Soc. London Serie A. 100. 76; C 1922. I. 82) angegebenen App. ausgeführt. Der Einfluß der Feuchtigkeit wurde in 4 Serien von Verss. ermittelt: A. die Gase wurden über  $P_2O_5$  getrocknet, die Explosionsbombe durch h. Luft von Feuchtigkeit befreit, B. die ungetrockneten Gase wurden in die getrocknete Bombe geleitet, C. die Gase passierten vor dem Eintritt in die Bombe ein Rohr mit nasser Glaswolle, D. die Wände der Bombe wurden angefeuchtet, die Gase nach C. behandelt. Es ergab sich bei einem Anfangsdruck von 50 at, daß die Zeit bis zur Erreichung des Druckmaximums für B. kürzer war als für die unter sich gleichen Serien A., C. u. D. (0,15:0,18 Sek.). Das Optimum der Feuchtigkeit liegt demnach bei hohen Drucken viel niedriger, als DIXON u. WALLS (Journ. Chem. Soc. London 123. 1025; C. 1923. III. 1381) für das Gemisch  $2CO + O_2$  u. PAYMAN u. WHEELER (Journ. Chem. Soc. London 123. 1251; C. 1923. III. 1337) für  $CO$ -Luft-Gemische bei 1 at gefunden haben. —  $H_2$  beschleunigt die Verbrennung weit mehr als  $W$ , einmal, weil er den Einfluß des  $N_2$  (l. c.) aufhebt, u. ferner, weil er wahrscheinlich als  $O_2$ -Überträger wirkt im Sinne der Hypothese von BONE u. HAWARD (l. c.). — Vff. erörtern am Schluß die mit Energieabsorption u. Aktivierung des  $N_2$  in Zusammenhang gebrachte Verzögerung der Explosion u. Verringerung des Druckes. Ihre Annahmen finden eine starke Stütze in der Beobachtung, daß außer bei dem erwähnten Zusatz von  $H_2$  der Effekt auch ausbleibt, wenn statt des  $N_2$  als Verdünnungsmittel  $O_2$  oder Ar angewandt wird. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2008—21. 1923. South Kensington, Imp. Coll. of Sci. and Techn.) HERTER.

E. Cardoso und G. Battista, *Beitrag zur Erklärung des Phänomens der Molekularassoziation*. (Atti I. Congr. naz. Chim. pur. ed appl. 1923. 407—18. Neapel. Sep. — C. 1924. I. 3.) GRIMME.

A<sub>3</sub>. Kolloidchemie.

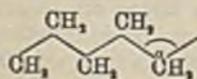
**H. Freundlich und Emmy Schalek, Über die Zähigkeit und Elastizität kolloider Lösungen.** Vff. prüfen vermittelst der Viscosimeter von W. R. HESS u. CONETTE, welche näher beschrieben werden, die Gältigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes an einer großen Zahl von Solen. Wie Fl. oder echte Lsgg. verhalten sich namentlich hydrophobe Sole, wie die von  $As_2S_3$ ,  $CaF_2$ ,  $S$  nach SELMI,  $La_2O_3$ ,  $ZrO_2$  u. *Na-Oleatlg.* Viele Sole zeigen starke Abweichungen; bei kleinen sinkenden Geschwindigkeitsgefällen sinkt der Zähigkeitskoeffizient, so in mittlerem Grade die Sole von  $Al_2O_3$  u.  $CeO_2$ , stärker alte Sole des  $Fe_2O_3$ , sehr stark die Sole des  $V_2O_5$ , des *Benzopurpurins*, des *Baumwollgewebes*, der *Gelatine* u. des *Na-Stearats*. Die Messungsergebnisse werden tabellar. u. graph. wiedergegeben. Sole besitzen nicht nur Zähigkeit sondern auch Scherungselastizität. Bei kleinen Geschwindigkeiten macht sich diese neben der Zähigkeit bemerkbar u. erhöht so den scheinbaren Zähigkeitskoeffizienten oder die Widerstandsgröße, bei großen Geschwindigkeitsgefällen tritt dieser elast. Einfluß zurück. Die meisten Sole, welche die Elastizität der Scherung besitzen, zeigen nach dem magnet. Verf. von FREUNDLICH u. SEIFRIZ (vgl. S. 286) untersucht auch ausgesprochene Elastizität der Dehnung. — Da das OSTWALDSche Viscosimeter die Elastizität nicht berücksichtigt, ist es zu Zähigkeitsmessungen von Solen nicht geeignet. (Ztschr. f. physik. Ch. 108. 153—74. Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst.) ULMANN.

**A. Szegvari, Zur Theorie der Elastizität kolloider Lösungen.** (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Annahme einer konstanten „Fließelastizität“ ( $\mathcal{J}$ ) läßt sich der Zusammenhang zwischen Widerstandsgröße ( $w$ ) u. Geschwindigkeitsgefälle ( $g$ ) elast. Fl. bei einfachen Vers.-Bedingungen berechnen:  $w = \mathcal{J}/g + \eta$  ( $\eta$  = theoret. Viscositätskoeffizient). (Ztschr. f. physik. Ch. 108. 175—84. Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst.) ULMANN.

**S. H. Piper und E. N. Grindley, Die Feinstruktur einiger Natriumsalze der Fettsäuren in Seifengallerten.** Vff. untersuchen nach der Pulvermethode w. Seifengallerten u. finden diese als kristallin. Die Röntgenstrahlinterferenzen waren infolge des hohen Wassergehaltes schwach u. verschwommen, sodaß an eine vollständige Auswertung der Filme nicht gedacht werden konnte. Es treten hauptsächlich 3 Gitterperioden hervor, von denen die längste bis zur 5. Ordnung gemessen wurde.

	$d_1$	$d_2$	$d_3$
<i>Na-Laurat</i> . . . . .	33,5 Å.	4,22 Å.	4,88 Å.
<i>Na-Myristat</i> . . . . .	38,5 „	4,18 „	4,9 „
<i>Na-Palmitat</i> . . . . .	43,5 „	4,15 „	4,9 „

Der größte Abstand äquidistanter Netzebenen  $d_1$  beträgt etwa die doppelte Länge der von LANGMUIR für das Palmitinsäuremolekül angegebenen Länge von 24 Å. Als Fläche eines Moleküls in monomolekularen Schichten (das ist der Querschnitt der COOH-Gruppe) wurde 21 Å<sup>2</sup> gemessen. Dieser Wert entspricht etwa  $d_2 \times d_3$ . Vff. glauben daher, der COONa-Gruppe die Abmessungen 4,2 × 4,9 Å. zuschreiben zu können. Unter Berücksichtigung, daß die Kohlenstoffketten eingeknickt sind, berechnen Vff. den Abstand zweier C-Atome in Richtung der nebenstehenden Kette zu 1,26 Å., wenn der Winkel  $\alpha$ , den die Verbindungsgeraden dieser C-Atome miteinander einschließen, 108°26' (Tetraederwinkel) ist. Dann entspräche



die konstante Differenz zwischen den größten Perioden bei Zunahme der Kohlenstoffkette um 2  $CH_2$ -Gruppen von 5 Å etwa der Länge von 4 C-Atomen. Daß diese Annahmen mit dem Experiment jedoch nicht ganz im Einklang stehen, beweist das *Na-Stearat*, wo statt des zu erwartenden Wertes von 48 Å.  $d_1$  nur zu 44 Å. ge-

messen wurde. Es hat hier den Anschein, als ob die Größe der Perioden vom Wassergehalt der Gallerte abhängig ist. Mangels mkr. Befunde konnte eine Berechnung der Symmetrie nicht erfolgen. (Proc. Physical Soc. London 35. 269—72. 1923. Sep. v. Vff.)

BECKER.

Samuel Sugden, *Die Bestimmung der Oberflächenspannung aus dem Maximaldruck in Blasen*. Teil II. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 858; C. 1922. IV. 1025) Die früher (l. c.) entwickelte Gleichung wird auf eine geeignetere Form gebracht u. eine Korrektionsgleichung für die Manometerablesung angegeben. Ein verbesserter App. (erhältlich bei Scientific Supplies Ltd., London, 52, Hatton Garden, E. C. 1) wird beschrieben. Zur Eichung empfiehlt sich ein Vers. mit Bzl.; dieses braucht nicht sorgfältig getrocknet zu sein, selbst 48 std. Berührung mit W. ändert die Werte nicht wesentlich. — Die Oberflächenspannung von Benzol wurde zu 29,72 Dyn/cm bei 13,5°, 26,98 Dyn/cm bei 34,5° u. 22,15 Dyn/cm bei 72° bestimmt. (Journ. Chem. Soc. London 125. 27—31.)

HERTER.

Samuel Sugden, *Die Veränderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur und einige verwandte Funktionen*. RAMSAY u. SHIELDS (Philos. Transact. Roy. Soc. London 184 647 [1893]) bestimmten die Oberflächenspannungen von Fil. nach der Steighöhenmethode in 2 konzentr. Röhren. Sie berücksichtigten dabei aber nicht genügend die Capillarität des weiteren Rohres. Vf. korrigiert deshalb ihre Angaben mit Hilfe seiner Theorie der kommunizierenden Röhren (Journ. Chem. Soc. London 119. 1483; C. 1922. II. 109). Da WALDEN u. SWINNE (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 700; C. 1912. II. 791) ihren App. nach den Angaben von RAMSAY u. SHIELDS (l. c.) geeicht haben, bedürfen ihre Bestat. der gleichen Korrektur. — Vf. leitet für die Veränderung der Oberflächenspannung  $\gamma$  mit der Temp. die Gleichung  $\gamma = \gamma_0 (1 - m)^{1,30}$  ab, in der  $m$  die red. Temp. u.  $\gamma_0$  eine Konstante ist. In einer ausführlichen Tabelle sind die berechneten Werte für die 6 nicht assoziierten Fil. Bzl, Chlorbensol,  $\bar{A}$ ,  $CCl_4$ , Ameisensäuremethylester u. Essigsäureäthylester u. die 3 assoziierten Fil. Methylalkohol, Äthylalkohol u. Essigsäure sowie die experimentellen Werte des Vfs. nach der Methode des Maximaldrucks in Blasen (vorst. Ref.) von RICHARDS u. CARVER (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 827; C. 1921. III. 1451) u. die korrigierten Werte von RAMSAY u. SHIELDS (l. c.) u. WALDEN u. SWINNE (l. c.) für diese Verbb. zusammengestellt. Man ersieht daraus, daß die obige Gleichung für nicht assoziierte Fil. sehr gut gilt. Unter Benutzung der Angaben von YOUNG (Proc. Roy. Soc. Dublin 12. 374 [1910]) für die Dichten u. krit. Daten wird gezeigt, daß  $\gamma_0$  in guter Annäherung aus der Gleichung von VAN DER WAALS (Ztschr. f. physik. Ch. 13. 716 [1894]) zu berechnen ist, u. daß die von MACLEOD (Trans. Faraday Soc. 19. 38; C. 1923. III. 1194) entwickelte Beziehung zwischen Oberflächenspannung, D. u. Dampfdruck für nicht assoziierte Fil. bis ca. 40° unterhalb der krit. Temp. genau gilt. (Journ. Chem. Soc. London 125. 32—41. London, Birkbeck College.)

HERTER.

Charles E. T. Mann, *Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in Gelen mit Hilfe der chemischen Analyse und ein Vergleich mit den Resultaten, welche nach der Indicator-methode erhalten wurden*. Vf. mißt die Diffusionskonstanten von n. Lsgg. von NaCl, KCl, LiCl,  $NH_4Cl$ ,  $MgCl_2$ , CaCl<sub>2</sub> und BaCl<sub>2</sub> in einem 2% Agar-Agar-Gel, indem er die in gewissen Zeiten in das Gel hineindiffundierte Menge des Chlorids maßanalyt. mit  $AgNO_3$  bestimmt. Ein Vergleich mit den nach der Indicatormethode erhaltenen Werten zeigte bei den Alkalien genügend gute Übereinstimmung. Dagegen lagen die analyt. bestimmten Werte bei den Erdalkalien durchwegs niedriger. Für die oben angeführte Reihenfolge der Salze betragen die gemessenen Diffusionskoeffizienten bei 20° D  $\times 10^5 = 1,267, 1,662, 1,118, 1,658, 0,878, 1,008, 1,035$ . Trägt man in ein Koordinatensystem als Abszisse den Diffusionskoeffizienten, als Ordinate die Dissoziationskonstante der 1-n. Lsg. des Salzes auf, so ergibt sich für sämtliche

Chloride eine lineare Funktion. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 105. 270—81. Reading, Univ.)  
BECKER.

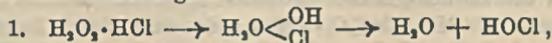
## B. Anorganische Chemie.

E. H. Riesenfeld, *Neue Untersuchungen über Ozon*. Zusammenfassender Vortrag über die Arbeiten des Vf. u. seiner Schüler über  $O_3$  (vgl. S. 406). (Svensk Kem. Tidskr. 36. 28—40. Stockholm.) GÜNTHER.

O. Maass und P. G. Hiebert, *Die Eigenschaften von reinem Wasserstoffsuperoxyd*. IV. *Einwirkung der Halogene und Halogenwasserstoffe*. (III. vgl. MAASS u. HATCHER, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2472; C. 1923. I. 1210.) Läßt man eine wss. Lsg., die 55%  $H_2O_2$  u. 13% HF enthält, bei 25° aufeinander einwirken, so erfolgt selbst nach mehreren Tagen keine meßbare Zers. des  $H_2O_2$ ; HCl an Stelle des HF würde unter den gleichen Bedingungen mit explosiver Heftigkeit reagiert haben. HF wirkt also  $H_2O_2$  gegenüber als Stabilisator. Die anderen Halogenwasserstoffe erzeugen eine Zers. des  $H_2O_2$  bei allen Konz. Diese Zers. geht bei HCl mit relativ geringer Heftigkeit vor sich. — Der benutzte App. gestattet ev. entwickeltes Cl in einer KJ-Lsg. u. den entwickelten O gasvolumetr. zu bestimmen. (Beschreibung u. Fig. vgl. Orig.) Die Vers. wurden bei  $25 \pm 0,01^\circ$  in einem verdunkelten Baum ausgeführt. Die  $H_2O_2$ -Lsgg. wurden nach MAASS u. HATCHER (l. c.) bereitet, die HCl wurde aus NaCl u.  $H_2SO_4$  dargestellt, durch  $H_2SO_4$  getrocknet u. über Hg in kalibrierten Röhren aufbewahrt; so konnten gemessene Voll. HCl mit bekannten  $H_2O_2$ -Lsgg. zur Rk. gebracht werden. Die gefundenen O- u. Cl-Mengen wurden durch Analyse des Rückstandes im Reaktionsgefäß ( $H_2O_2$  mit Permanganat u. HCl durch Titration) kontrolliert. Die Menge der zers.  $H_2O_2$  konnte aus der Menge des entwickelten O berechnet werden. Die genauen experimentellen Daten für 2 Parallelvers. mit 33,0%  $H_2O_2$  u. 10% HCl sind in Tabellen angegeben u. graph. dargestellt. Die Menge oxydierter HCl betrug in diesem Falle 0,38 resp. 0,36%. Aus einer Reihe entsprechend erhaltener Kurven für verschiedene Konz. ist ersichtlich, daß bei niedriger Konz. der Säure beim Beginn der Rk. die O-Entw. erst nach Ablauf einer gewissen Zeit ein Maximum erreicht, um dann allmählich abzufallen. Vf. führen diese Hemmungsperiode auf ein instabiles Gleichgewicht zurück, bei dem der O in übersätt. Lsg. vorliegt. Für jede  $H_2O_2$ -Konz. ergibt sich eine „krit. Konz.“ der HCl: unterhalb derselben verläuft die Rk. monomolekular, u. die Säurekonz. bleibt unverändert, oberhalb wird solange Cl entwickelt, bis durch die Oxydation der HCl u. die Zers. des  $H_2O_2$ , die HCl-Konz. auf den krit. Wert gesunken ist. Als „krit. Konz.“ für HCl u.  $H_2O_2$  werden gefunden:

$H_2O_2$ (%) . . . . .	80,2	74,1	60,1	46,3	33,0	4,9
HCl (%) . . . . .	0,9	1,5	3,0	5,2	8,0	14,8

Um zu entscheiden, ob HCl-Moleküle oder die Ionen, in die es zerfällt, die primäre Ursache der Zers. von  $H_2O_2$  sind, ließen Vf.  $H_2O_2$  einerseits auf  $HNO_3$ , andererseits auf NaCl einwirken. Da in beiden Fällen die Zers. des  $H_2O_2$  verschwindend klein war, muß man annehmen, daß die undissoziierten HCl-Moleküle an der Rk. teilnehmen. Am besten im Einklang mit den Versuchsergebnissen scheint die Hypothese, daß das HCl-Molekül sich mit  $H_2O_2$  zunächst zu einem Komplex verbindet:  $H_2O_2 + HCl \rightleftharpoons H_2O_2 \cdot HCl$ . Dann würde der Reaktionsverlauf durch die drei Gleichungen:



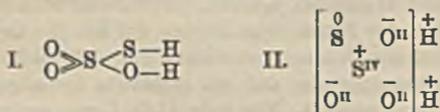
2.  $HOCl + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + HCl$ , 3.  $HOCl + HCl \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O$   
wiedergegeben werden können. Rk. 3. würde nur oberhalb der „krit. Konz.“ mit ins Spiel treten. — HBr reagiert bedeutend stärker mit  $H_2O_2$ ; dementsprechend

liegen die „krit. Konz.“ sehr viel tiefer. Die Geschwindigkeitskonstante, die für HCl u. HBr für verschiedene Säurekonz. berechnet u. in ihrer Abhängigkeit von diesen Konz. graph. dargestellt wurde, wird von Konz.-Änderungen bei HBr sehr viel stärker beeinflusst, als bei HCl. Gleichzeitige Ggw. von HCl u. HNO<sub>3</sub> erhöht die Geschwindigkeitskonstante bedeutend. — Auch im Falle der HBr ist aus Vers., bei denen neben HBr HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder KBr auf H<sub>2</sub>O, einwirkten, zu schließen, daß die undissoziierten HBr-Moleküle den Verlauf der Rk. wesentlich beeinflussen.

Die in den Gleichungen 1—3 enthaltene Hypothese über den Reaktionsverlauf zwischen H<sub>2</sub>O, u. Halogenwasserstoffen findet eine Stütze in der von den Vf. experimentell erwiesenen Tatsache, daß die Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch die Halogene allein offenbar durch die Hydrolyse der letzteren verursacht wird u. daß die resultierende Oxyssäure (Gleichung 3) die Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter gleichzeitiger B. von Halogenwasserstoff (Gleichung 2) bewirkt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 290 bis 308. Montreal, Canada.) MUGDAN.

William J. Pope, *Darstellung von Sulfurylchlorid*. (Vgl. E. P. 122516.) Allen früheren Darstellungsmethoden überlegen ist die durch Vereinigung von SO<sub>2</sub> u. Cl<sub>2</sub> über Kontaktkohle. Als solche dient mit Salzsäure ausgekochte u. dann in Sand erhitzte Ochsenknochenkohle oder die neue „aktivierte Holzkohle“. 5 g der Kohle werden in ein U-Rohr gebracht, das unten in der Biegung ein Ableitungsröhr für die Fl. trägt, u. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknetes SO<sub>2</sub> u. Cl<sub>2</sub> in gleicher Stromstärke hindurchgeschickt, während durch Wasserkühlung auf 30° gehalten wird. Mit 5 g Kohle wurden über 30 kg Sulfurylchlorid erhalten, mit einer Geschwindigkeit, der nur durch die Kühlungsmöglichkeit Grenzen gezogen sind. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 939—41. 1923. Cambridge, Univ.) ARNDT.

Jean Piccard und Edouard Thomas, *Elektroisomerie: Die Konstitutionsformel der hyposchwefligen Säure und die wahre Thioschwefelsäure*. Formel I. stellt die Thioschwefelsäure als gemischtes Anhydrid von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>S dar, was weder der B. noch der Zers. der Säure H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entspricht. Nach der B. u. den Eigenschaften



kommt vielmehr der hyposchwefligen Säure Formel II. zu, wobei jedoch unentschieden bleibt, ob im nicht ionisierten Mol. ein H-Atom vom

S gebunden wird oder ob beide H-Atome von 2 O-Atomen gebunden werden. Folgende neue Darstellungsweise der Thioschwefelsäure zeigt, daß zwischen beiden Säuren Elektroisomerie besteht: Vf. lassen bei -50° H<sub>2</sub>S auf SO<sub>2</sub> einwirken u. erhalten so H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wobei der koordinativ gebundene S also doppelt negativ geladen ist, während er bei der hyposchwefligen Säure neutral ist. Als Lösungsm. wurde unter Druck verflüssigtes CO<sub>2</sub> gewählt. In ein mit fl. Luft gekühltes Glasrohr wurden einige SO<sub>2</sub>-Krytalle u. feste CO<sub>2</sub> gegeben u. darin etwas H<sub>2</sub>S kondensiert. Dann wird das Rohr mit CO<sub>2</sub>-Schnee gefüllt u. versiegelt. Man läßt es sich langsam auf -50° erwärmen, schüttelt es, kühlt es wieder in fl. Luft, öffnet, läßt an der Luft erwärmen. Das entweichende Gas enthielt erst am Ende der Dest. etwas H<sub>2</sub>S. (Helv. chim. Acta 6. 1032—36. Lausanne, Univ.) JOSEPHY.

F. Russell Bichowsky, *Freie Energie des Thiosulfations*. Vf. untersucht die Rk.: S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'' + H' ⇌ S + HSO<sub>3</sub>', u. zwar verwendet er dazu Ca-Salze wegen des Unterschieds in der Löslichkeit von Thiosulfat u. Sulfid. Bei 25° enthalten 1000 g einer gesätt. Lsg. 2,28 Mol. CaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Es wird durch Zugeben von 350 g fein kristallisiertem CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O zu einer Lsg. von 510 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O in 465 ccm W. unter Rühren, Dekantieren der Fl. u. Krystallisation bei 0 bis -10° gewonnen. CaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O gibt bei gewöhnlicher Temp. W. ab, in Berührung mit der gesätt. Lsg. ist es bei 26° einige Wochen haltbar. CaSO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O entsteht durch teilweise

Oxydation von  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkal. Lsg. Das zu den Unters. benutzte Salz stellt Vf. jedoch aus  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  u.  $\text{CaCl}_2$  her. Zur Messung des Gleichgewichts der Rk.  $\text{S} + \text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaS}_2\text{O}_3 \text{ aq} + 2\text{H}_2\text{O}$  werden Röhren, welche 15 ccm 2-n.  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ -Lsg., etwas gepulverten S u.  $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , u. solche, welche 15 ccm W. u. einen Überschuß an S u.  $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthalten, nebeneinander in einem Thermostaten erhitzt u. nach verschiedenen Zeiten analysiert. Die Reaktionswärme  $\Delta H$  der Rk.  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  (0,2127 Mol. auf 1000 g Lsg.)  $+ 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$  ergibt sich aus calorimetr. Messungen zu  $-6300$  cal., wegen der Langsamkeit der Rk. ist jedoch ein Fehler von 1000 cal. pro Mol. möglich. Ferner wurde die Verdünnungswärme u. die spezif. Wärme von  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ -Lsg. experimentell bestimmt. Die Wärmekapazität für  $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde zu 42,7 cal. pro Mol. gefunden, das Koppische Gesetz liefert 41,1 cal. pro Mol. Außerdem wurde der Aktivitätskoeffizient bei 25° für  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ -Lsg. verschiedener Konz. u. die Löslichkeit von  $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bestimmt. Die Wärmetönung der Rk.  $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{S} = \text{CaS}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  ist 1310 cal., die der Rk.  $\text{Ca}^{++} + \text{SO}_3^{--} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist  $-9470$  cal., die der Rk.  $\text{SO}_3^{--} + \text{S} = \text{S}_2\text{O}_3^{--}$  ist  $-8430$  cal. Die freie Energie des Sulfitions ist 116680, die des Thiosulfations  $-125110$  cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2225—35. Berkeley [Cal], Univ.) JOSEPHY.

T. S. Moore, *Die Beständigkeit von Ammoniumhydroxyd in Lösung*. Die von CAVEN (Chemistry and Ind. 42. 164; C. 1923. III. 1594) für seine gegensätzliche Meinung angeführten Gründe werden als nicht beweisend gekennzeichnet. Es besteht die Gewißheit, daß  $\text{NH}_4\text{-OH}$  in Lsg. vorkommt u. daß es eine schwache Base ist. (Chemistry and Ind. 42. 343. 1923. Surrey.) RÜHLE.

A. E. Clarence Smith, *Die Alkalität des Ammoniaks*. Zu den Ausführungen von CAVEN (Chemistry and Ind. 42. 448; C. 1923. IV. 1594) wird bemerkt, daß der Grad der Hydrolyse von  $\text{NH}_4$ -Salzlagg. kein Maß abgibt für das Maß der Hydrolyse von  $\text{NH}_4\text{-OH}$  in wss. Lsg., bzw. über dessen Stärke als Base. (Chemistry and Ind. 42. 578. 1923. Southampton.) RÜHLE.

T. S. Moore, *Die Beständigkeit von Ammoniumhydroxyd in Lösung*. Die Beweisgründe, die CAVEN neuerdings (vgl. vorst. Ref. I. c.) für das V. von  $\text{NH}_3$  in W. als  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u. dafür vorbringt, daß  $\text{NH}_4$  ein stark bas. Ion wäre, sind nicht beweiskräftig u. werden widerlegt. (Chemistry and Ind. 42. 641—42. 1923. Surrey.) RÜHLE.

B. M. Caven, *Die Beständigkeit von Ammoniumhydroxyd in Lösung*. Vf. erkennt die Kritik MOOREs (vgl. vorst. Ref.) seiner Ausführungen nicht an u. hält sie aufrecht. (Chemistry and Ind. 42. 744—46. 1923. Glasgow.) RÜHLE.

J. N. Brønsted und Kai Pedersen, *Die katalytische Zersetzung des Nitramids und ihre physikalisch chemische Bedeutung*. Nach einer Einleitung über Darst. u. Eigenschaften des Nitramids geben Vf. kurz eine Methode an, den Verlauf der Zers. desselben, durch Messung des entwickelten  $\text{N}_2\text{O}$ , zu verfolgen. — In wss. Lsgg. erleidet  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}$  eine quantitative Zers.  $\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ , die sich aus 2 Partialrkk. zusammensetzt, eine spontane (nur in salzsaurer Lsg. meßbar, Halberungszeit bei 15° 13,2 Stdn.) u. eine katalyt. beschleunigte. Als Katalysatoren sind alle Stoffe, die  $\text{H}^+$  zu addieren vermögen, wirksam, die Katalyse ist proportional ihrer Konz. u. ist primär nicht salzempfindlich. Angewandt wurden Fettsäureanionen: Propionsäure, Essigsäure, Phenyllessigsäure, Dichloressigsäure; Anionen zweibas. Carbonsäuren: Bernsteinsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Phthalsäure u. Phosphorsäureanionen. Die Versuchsergebnisse sind vermittelt zahlreicher Tabellen wiedergegeben. Die katalyt. Tätigkeit, ausgedrückt durch die Katalysatenkonstante  $k_1$ , ist eine ausgesprochene Funktion der Dissoziationskonstanten  $K$ ; bei 15° gilt die Gleichung:  $k \cdot K^{0.83} = 6,2 \cdot 10^{-2}$ . Im Fall der zweibas. Säuren muß jedoch  $\frac{1}{2}K$  u.  $2K$  für die 1. bzw. 2. Dissoziationsstufe anstatt der Dissoziationskonstanten

selbst eingesetzt werden. Dies entspricht statist. Faktoren, die sich auch bei Betrachtung des entsprechenden Dissoziationsgleichgewichtes ergeben. Es ist prinzipiell möglich, mittelst der  $H_2N_2O_2$ -Katalyse die beiden Dissoziationskonstanten der 1. Stufe der Dissoziation von nichtsymmetr. zweibas. Säuren zu bestimmen. — Nach einem kurzen Überblick über das Wesen von Pseudosäuren u. Pseudobasen, zeigen Vf., daß dieselben mit Hilfe der  $H_2N_2O_2$ -Katalyse nachgewiesen u. quantitativ gemessen werden können. Die Best. der statist. Faktoren erlaubt die Feststellung der wahren Basizität von Säuren u. dadurch auch eventuell ihrer Konst. — Die Katalyse durch einige organ. N-Basen wird gemessen: *Anilin, Chinolin, Dimethylanilin, Pyridin* u. durch einige Hydroxo-Metallalk-Ionen:  $Co \cdot H_2O \cdot (NH_3)_6$ ,  $AlCl_3$  Vf. weisen auf die Möglichkeit hin, aus Katalysenmessungen auf den Hydrationsgrad von Metallionen zu schließen. — Freie schwache Säuren sind wegen ihrer partiellen Dissoziation katalyt. wirksam. Die aus der Theorie der Gleichgewichtsverschiebung durch Neutralsalze zu berechnende positive Salzwirkg. weisen Vf. experimentell nach. — Aus den Versuchsergebnissen schließen Vf., daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang in der Vereinigung des Katalysatormoleküls mit einem, aus dem Mol des undissoziierten  $H_2N_2O_2$  herausgezogenen H-Ions besteht. Dieser Vorgang ruft eine solche Erschütterung der Struktur des zurückbleibenden  $N_2H_2O_2$ -Ions hervor, daß ein vollkommener Zerfall derselben erfolgt. Die Konstanten der Dissoziations- u. Assoziationsgeschwindigkeiten sind eindeutige u. stetige Funktionen der Dissoziationskonstanten. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 108. 185—235. Kopenhagen, Techn. Hochsch.)

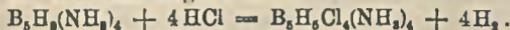
ULMANN.

8. A. Schou, *Über die Darstellung von Kaliumantimoniat*. Vf. diskutiert die bisher üblichen Methoden zur Darst. des Präparats u. beschreibt als neues, einfaches Verf. die Entschwefelung u. Oxydation von  $Sb_2S_3$  durch  $CuO$  in alkal. Lsg. nach:  $Sb_2S_3 + 5CuO \rightarrow Sb_2O_3 + 2Cu_2S + CuS$ . 3 Teile Grauspießglanz werden mit 3 Teilen  $KOH$ , 50 Teilen W. u. 4 Teilen  $CuO$   $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, filtriert, stark eingedampft, mit der gleichen Menge A. gefällt u. mit wenig 50%ig. A. gewaschen. (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 133. 404—10. Kopenhagen.) REIHLEN.

Eugen Byschkowitsch, *Graphit als metallische Kohlenstoffmodifikation*. Aus den opt. Eigenschaften, der Leitfähigkeit u. ihrem Temp.-Koeffizienten, der Wärmeleitung, der Unlöslichkeit in Lösungsmitteln, außer geschmolzenen Metallen u. der Fähigkeit zur B. positiver Elementarionen folgert Vf. die metall. Natur des Graphits. (*Chem.-Ztg.* 48. 101.)

JUNG.

Alfred Stock und Wolfhart Siecke, *Borwasserstoffe*. VII. *Pentaborhydride*. (VI. vgl. Stock u. Kuss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 56. 789; C. 1923. III. 592.) Bei der therm. Zers. von  $B_4H_{10}$  nach der l. c. angegebenen Methode bildet sich neben  $B_5H_{10}$  ein neues, wasserstoffreicheres *Pentaborhydrid*, dem Vf. die vorläufige Formel  $B_5H_8$  geben. Beide Hydride unterscheiden sich deutlich durch die Art ihrer Zersetzungsprodd.  $B_5H_8$  zersetzt sich langsam in  $H_2$  u. ein nichtflüchtiges, farbloses Hydrid, l. in  $CS_2$ , unl. in W.,  $B_5H_8$  zerfällt sehr schnell in  $H_2$  u. ein nichtflüchtiges, gelbes Hydrid, unl. in  $CS_2$ , l. in W. Bleibt ein Gemisch beider Pentaborhydride längere Zeit stehen, so ist  $B_5H_8$  nach einigen Wochen vollständig zerfallen,  $B_5H_8$  hat sich nur wenig zersetzt.  $B_5H_8$  bildet mit  $NH_3$  die *Verb.*  $B_5H_8(NH_3)_4$ , die mit  $HCl$ -Gas reagiert nach:



Bei längerer Einw. von  $HCl$  werden bis zu 7H-Atome durch Cl ersetzt, wobei auch kleine Mengen  $BCl$  entstehen. Das Chloramin ist l. in W. unter Zers. u.  $H_2$ -Entw., die Lsg. gibt mit  $H_2SO_4$  oder Sulfaten weiße Krystalle der ungefähren Zus.  $4B : 5NH_3 : 1SO_4 : 1O$ . — Außer den eben genannten Pentaborhydriden wurde jetzt noch ein drittes,  $B_5H_{11}$ , isoliert, das sich neben  $B_4H_{10}$  aus  $B_2H_6$  bei 6-monatigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. gebildet hatte. Von  $B_5H_8$  unterscheidet sich  $B_5H_{11}$

durch den niedrigeren F. u. die Zersetzungsprodd. bei Zimmertemp.:  $2B_5H_{11} = B_{10}H_{14} + 4H_2$ ; scheinbar verläuft die Zers. von  $B_5H_9$  zu  $B_{10}H_{14}$  über diese neue Verb. — Bemerkenswert ist, daß die 4 beständigeren einfachen Borhydride der allgemeinen Formel  $(BH_2)_x(BH)_x$  entsprechen:  $B_3H_6x = 0$ ,  $B_5H_9x = 3$ ,  $B_7H_{12}x = 4$ ,  $B_{10}H_{14}x = 8$ ; auch die leicht zersetzlichen  $B_4H_{10}$  u.  $B_6H_{11}$  unterscheiden sich nur um BH.

Versuche. Darst. u. Zers. des  $B_4H_{10}$  nach der l. c. angegebenen Methode. Nach Entfernung des bei der Zers. entstandenen  $B_5H_9$  wurde mittels der bekannten Vakuumapp.  $B_5H_9$  bei  $-100^\circ$  erhalten. Die Fraktion erwies sich bei Unters. der physikal. Konstanten als nicht einheitlich. Durch vieles Fraktionieren wurden schließlich 2 Prodd. erhalten: I. bei  $-85$  bis  $-80^\circ$  annähernd einheitliches  $B_5H_9$ , II. bei  $-185^\circ$  ein an  $B_5H_9$  reiches Gemisch. Die Analyse dieses letzteren (Einzelheiten vgl. Original) ergab eine Zus. von 23%  $B_5H_9$  + 77%  $B_5H_{10}$  oder 62%  $B_5H_9$  + 38%  $B_5H_{11}$  oder 74%  $B_5H_9$  + 26%  $B_5H_{11}$ . Da bei der Selbstzers.  $B_5H_9$  überwog, ist anzunehmen, daß  $B_5H_{10}$  für die neue Verb. in Frage kommt. Die flüchtigsten Fraktionen der neuen Verb. verflüssigten sich bereits bei  $-91,5^\circ$  (F. von  $B_5H_9$   $-46,9^\circ$ ). Die Tensionskurven beider Hydride müssen sich überschneiden. Genaue Messungen konnten wegen der leichten Zers. von  $B_5H_9$  nicht ausgeführt werden. — Beide Präparate (I. u. II.) wurden in Einschlußröhren 6 Wochen im Dunkeln bei  $20^\circ$  aufbewahrt. Sie waren anfangs farblose Fl. Nach dieser Zeit war in I.  $H_2$  entstanden, Hauptmenge war reines  $B_5H_9$ , als Rückstand blieb ein farbloser, nicht flüchtiger Körper, II. war nach dieser Zeit stark gelb gefärbt, reichlich  $H_2$  war entstanden, kleine Mengen flüchtiges Hydrid wurden abdest., der nichtflüchtige Rückstand war eine feste, intensiv gelbe M., aus der nach einigen Wochen sich auch noch  $B_5H_9$  abgespalten hatte. Die gelbe M. gab bei  $100-120^\circ$  noch  $B_5H_9$  ab, bei  $200-220^\circ$  war vollständige Spaltung in B u.  $H_2$  eingetreten; der Analyse nach hat das feste Hydrid die Zus.  $B_5H_4$ . Dieses Hydrid ist wahrscheinlich ident. mit dem von STOCK, FRIEDERICI u. PRIESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3361; C. 1913. II. 2027) aus dem Zerfall von  $B_4H_{10}$  erhaltenen Prod.

Das bei dieser Arbeit erhaltene reine  $B_5H_9$  wurde in 8 Fraktionen zerlegt, die folgende FF. zeigten:  $-46,7$ ,  $-46,6$ ,  $-46,6$ ,  $-46,5$ ,  $-46,7$ ,  $-46,9$ ,  $-46,5$  u.  $46,6^\circ$ . Das mit Hilfe eines neuen „aräometr. Verf.“ (vgl. unten) bestimmte Mol.-Gew. gab mit dem berechneten (63,17) sehr gute Übereinstimmung. Bei der Selbstzers. beim Aufbewahren scheint das freie Alkali des Glases eine Rolle zu spielen. Es wurden erhalten als Zersetzungsprodd.  $H_2$  u. das schon vorher erwähnte farblose feste Hydrid, l. in  $CS_2$ , hieraus kristallin. wiederzugewinnen, unl. in W., l. in NaOH mit gelblicher Farbe. In Ggw. von HCl ist  $B_5H_9$  haltbarer. Mit  $B_4H_{10}$  reagiert  $B_5H_9$  nicht, beide Verb. sind durch fraktionierte Dest. leicht trennbar. — Bei Einw. von  $NH_3$  auf  $B_5H_9$ -Gas bei Zimmertemp. bildet sich Verb.  $B_5H_9(NH_3)_4$  als weiße M., die bei gewöhnlicher Temp. im Vakuum kein  $NH_3$  abgibt; beim Erhitzen bis  $50^\circ$  nur geringe Zers., riecht schwach nach  $BH_3$ , unl. in Bzl., l. in W. unter schwacher Entw. von  $H_2$ . Die wss. Lsg. spaltet dauernd  $H_2$  ab, reduziert  $KMnO_4$ , beim Kp.  $NH_3$ -Abspaltung u. Geruch nach  $BH_3$ , mit w. NaOH B. von  $H_2$  u.  $NH_3$ , mit HCl B. von  $H_2$ ; Rückb. des  $B_5H_9$  aus dem Ammin findet nicht statt. Bei Einw. von HCl (vgl. oben) auf das Ammin entsteht Verb.  $B_5H_9Cl_4(NH_3)_4$  neben geringen Mengen  $B_5H_9$ , letzteres wohl durch Red. des B-reicheren Hydrids durch naszierenden H. Das Chlorammin ist im Vakuum beständig; an Luft rauchend, stark nach HCl, schwach nach  $BH_3$  riechend; durch Bzl. wird eine Cl-freie Verb. extrahiert, wohl ident. mit dem festen Prod. der Selbstzers. von  $B_5H_9$ ; die Cl-Verb. ist l. in W. unter  $H_2$ -Entw., Lsg. reagiert sauer, riecht (besonders beim Kp.) ähnlich wie  $B_{10}H_{14}$ ; mit w. Alkali B. von  $NH_3$ ;  $KMnO_4$  wird reduziert; mit  $Cu(NO_3)_2$  brauner Nd., mit  $AgNO_3$  Nd. von  $AgCl$  u.  $Ag$ ; mit  $H_2SO_4$  oder Sulfaten weiße

Kristalle (Abb. im Original), Zus. vgl. oben, unl. in W., NaOH, HCl, l. in w. verd. HNO<sub>3</sub>, hieraus beim Erkalten unverändert abgeschieden; beim Stehen an Luft werden 7% W. aufgenommen, die im Vakuum wieder fortgehen; im Röhren erhitzt Zers. unter B. von NH<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. gelblichem Rückstand, l. in W., KMnO<sub>4</sub> reduzierend; vorläufige Analyse deutet auf Verb. B<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O. — Verb. B<sub>5</sub>H<sub>11</sub> aus B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> neben B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, durch fraktionierte Kondensation bei -98° erhalten, leicht bewegliche farblose Fl., bei -110° noch fl., Zers. schon bei Zimmertemp. nach 24 Stdn. bemerkbar, es werden H<sub>2</sub> u. B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> gebildet.

Die Best. der DD. der vorstehend beschriebenen Verbb. wurde mittels eines neuen „Gasaräometers“ (von G. Ritter konstruiert) ausgeführt. Der App. (Abb. vgl. Original) besteht aus einer T-förmigen Röhre, deren senkrechter Schenkel mit der Vakuumapparatur u. einem Hg-Manometer verbunden ist. In dem weiteren wagerechten Schenkel befindet sich außer einem kleinen Thermometer eine gläserne Wage, deren Zeiger vor einer Skala spielt. Der Auftrieb, den die am anderen Ende des Wagebalkens angebrachte Hohlkugel erfährt, u. damit die Einstellung des Gasaräometers, hängt von der D. des Gases ab. Gleiche Zeigerstellung wird bei 2 Gasen erreicht, wenn sich die Gasdrucke (am Manometer ablesbar) umgekehrt wie die DD. verhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 562—75. Kaiser-WILH.-Inst. f. Ch.)

HABERLAND.

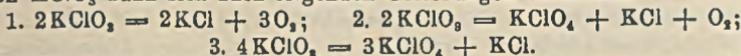
Carl E. Otto und H. Shipley Fry, *Die Zersetzung von Kaliumchlorat und ihre Katalyse durch Kaliumchlorid*. Beim Erhitzen von KClO<sub>3</sub> vollziehen sich unabhängig voneinander gleichzeitig zwei Rkk.: I. 4KClO<sub>3</sub> = 3KClO<sub>4</sub> + KCl; II. 2KClO<sub>3</sub> = 2KCl + 3O<sub>2</sub>. Die Rk. III. KClO<sub>4</sub> = KCl + 2O<sub>2</sub>, die bei höheren Temp. vor sich geht, ist früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1134; C. 1923. III. 988) besprochen worden. Eine erste Versuchsreihe wurde mit KClO<sub>3</sub> allein bei 408,9, 460,1, 492,4 u. 505,7° gemacht. Es zerfällt bei diesen Temp. entsprechend den Rkk. I u. II; daher mußte sowohl der entwickelte O als das gebildete KClO<sub>4</sub> bestimmt werden. Die Tabellen 1—4, die die Ergebnisse dieser Versuchsreihe wiedergeben, enthalten die Resultate ausgedrückt in Äquivalenten KClO<sub>3</sub> u. die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten  $K_1 = \frac{dy/dt}{(a-x)C}$  (I.) u.

$K_2 = \frac{dz/dt}{a-x}$  (II.) [a bedeutet die anfängliche Chloratkonz., y u. z die Abnahme von a entsprechend den Gleichungen I u. II. Dann ist  $x = y + z$ . C ist die Konz. an KCl.] Die Werte für K<sub>1</sub> u. K<sub>2</sub> hängen von der absol. Temp. gemäß der Gleichung von ARRHENIUS  $\log K = A/T + B$  ab; trägt man also ihre Logarithmen gegen die reziproken Werte der absol. Temp. ab, so erhält man eine annähernd gerade Linie. — In einer zweiten Versuchsreihe wurde KClO<sub>3</sub> unter Zugabe von verschiedenen Mengen KCl bei 463, 487 u. 408° (bei der letztgenannten Temp. war das Reaktionsgemisch nicht geschmolzen) erhitzt, wobei festgestellt wurde, daß durch KCl Rk. I katalyt. beschleunigt wird, während es auf den Ablauf der Rk. II fast ohne Einfluß ist. Diese Rk. ist monomolekular. Eine katalyt. Beschleunigung von I. durch Ggw. von KCl war anzunehmen, da bei konstanter Temp. die Umwandlungsgeschwindigkeit von KClO<sub>3</sub> in KClO<sub>4</sub> mit fortschreitender Rk. zunimmt. — Die Ergebnisse der Vff. bestätigen die experimentellen Daten von SCOBAL (Ztschr. f. physik. Ch. 44. 319; C. 1903. II. 415), der auch die Autokatalyse von I. durch KCl bereits vorhergesehen hatte. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 269—76. Cincinnati [O.]

MUGDAN.

Walter Farmer und James Brierley Firth, *Der Einfluß von Katalysatoren auf die Bildung von Kaliumperchlorat durch die Einwirkung von Hitze auf Kaliumchlorat*. Im Gegensatz zu FOWLER u. GRANT (Journ. Chem. Soc. London 57. 272

[1890]) u. in Übereinstimmung mit MATHERS u. ALDRED (Trans. Amer. Electr. Soc. 40. 57; 42. 285; C. 1923 III. 1435) finden Vff., daß  $\text{Ag}_2\text{O}$  die Ausbeute an  $\text{KClO}_4$  nicht steigert.  $\text{Ag}_2\text{O}$  wird zers., bevor sich überhaupt Perchlorat bildet. Der Zerfall von  $\text{KClO}_3$  kann sich nach folgenden Gleichungen vollziehen:



Während zwischen 480 u. 550° anscheinend im allgemeinen die Zers. hauptsächlich nach Gleichung 2. vor sich geht, wird durch Zusatz von Oxyden des Ce, Th u. Zr die Rk. 1. begünstigt, ebenso durch Zusatz von Glas. Al-Silicat u.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  verringern nicht nur die Ausbeute an  $\text{KClO}_4$ , sondern auch die insgesamt umgesetzte Menge  $\text{KClO}_3$ . Stets wird in Quarzgefäßen mehr  $\text{KClO}_4$  gefunden als in solchen aus Glas oder Porzellan. Bei Zusatz von 15%  $\text{SiO}_2$  werden 59,3% des  $\text{KClO}_3$  in  $\text{KClO}_4$  übergeführt, weitere Vermehrung des  $\text{SiO}_2$  ändert die Gesamtzers. nicht, erniedrigt aber die  $\text{KClO}_4$  Ausbeute. Die B. von freiem  $\text{Cl}_2$  ist in allen Fällen gering, außer bei Zusatz von  $\text{KHSO}_4$  oder  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . (Journ. Chem. Soc. London 125. 82–87. Nottingham, Univ.)

HERTBE.

Richard M. Bozorth, *Die Krystalstruktur von Kaliumhydrofluorid*. Aus Linienspektren der Hauptebenen unter Verwendung von  $K\alpha$  u.  $K\alpha_1$  des Rh u. aus Lauediagrammen annähernd senkrecht zu (001) ergibt sich, daß der Elementarkörper 4 Moll.  $\text{KHF}_2$  enthält; seine Kantenlängen sind 5,67, 5,67 u. 6,81 Å. Die Anordnung der K- u. F-Atome wird als eine  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Struktur (? Der Referent. Vgl. auch WYCKOFF, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 4. 469; C. 1923. III. 1433) beschrieben, in der die K-Atome denen des N u. die F-„Hanteln“ den Cl-Atomen entsprechen. Für die Lage der H-Atome werden zwei Möglichkeiten angegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2128–32. 1923. Pasadena [Cal.], Techn. Inst.)

HERTBE.

Albert Cherbury David Rivett und Neil Bannatyne Lewis, *Heterogene Gleichgewichte im ternären System Natriumsulfit-Natriumsulfat-Wasser*. Vff. untersuchen diese, um Unterlagen für die Möglichkeit der Trennung beider Salze durch Krystallisation zu gewinnen. Kombinationen der 3 Komponenten in wechselndem Verhältnis werden in verschlossenen Gefäßen im Thermostaten geschüttelt u. nach der zur Erreichung des Gleichgewichts nötigen Zeit (30–140 Stdn) der %-Gehalt an den 3 Komponenten in der Lsg. sowie im feuchten Bodenkörper ermittelt:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  jodometr.;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nach Oxydation des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , als Trockenrückstand unter Abzug des aus  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  entstandenen Sulfats;  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Differenz. Die %-Zahlen werden in Tabellen u. in die üblichen Dreieckdiagramme eingetragen, siehe Original. — Würden die 2 Salze keine Mischkrystalle bilden, so könnten nur dann beide im Bodenkörper zugegen sein, wenn die Lsg. an beiden (wasserfrei oder Hydrat je nach Temp.) gesättigt ist; letzteres macht sich dadurch geltend, daß die Zus. der Lsg. bei variierendem Bodenkörper konstant bleibt. Solche Bereiche finden sich auch in den Tabellen, z. B. der für 25°. Aber auch außerhalb dieser Bereiche, bei variierender Lsg., finden sich beide Salze, meist eines stark überwiegend, im Bodenkörper; hier müssen Mischkrystalle vorliegen. — Untersucht wird das System bei 0,1, 17,5, 25 u. 37,5°. Die Gemische für die Unters. bei 25° werden zuerst auf 80° erwärmt, dann bei 25° geschüttelt. Wird nach einigen Stdn. mit Kryställchen  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  geimpft, so entsteht ein stabiles Gleichgewichtssystem; dies zeigt Mischkrystalle zwischen viel  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  u. wenig  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , andererseits zwischen viel  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  u. wenig  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Ohne Impfen wird ein metastabiles System erhalten, mit mindestens 3 Reihen von Mischkrystallen zwischen den wasserfreien Salzen. Bei 37,5° (d. h. oberhalb des Anhydrierungspunktes von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ist das System der letzten Art stabil; bei 0,1 u. 17,5° bilden sich nur Systeme der ersten Art mit Misch-

krystallen zwischen den Hydraten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 954—63. 1923. Melbourne, Univ.)

ARNDT.

L. Cambi und G. Bozza, *Pyrosulfate und saure Sulfate*. Vff. haben die Darst. von Na- u. K-Pyrosulfat beschrieben u. aus FF.-Unterss. die Zus. der existierenden sauren Sulfate festgestellt. — *Natriumpyrosulfat*,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{SO}_3$  bei  $450^\circ$ . Weiße, durchscheinende Krystalle. F. bei  $400,9^\circ$  ohne Dissoziation; Zers. erst bei  $460^\circ$ . D.<sup>25</sup> 2,658. Mol.-Vol. 83,60. Absorbiert leicht W. u. verwandelt sich dann in Bisulfat. Die FF.-Tabelle u. -Kurve des Systems  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_2$  zeigt bei 6,8 Mol.-%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  u.  $182,7^\circ$  ein Eutekticum; die tabellar. u. graph. angeführte Wasserdampfension von  $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_2$  weist ebenfalls auf die Gleichung  $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  hin. — *Kaliumpyrosulfat*,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Aus  $\text{K}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{SO}_3$  bei  $470^\circ$ . Durchsichtige Prismen, die bei  $315^\circ$  milchig werden u. bei  $225^\circ$  eine dritte Umwandlung erleiden. D.<sup>25</sup> 2,512. Mol.-Vol. 101. Beständiger als  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Das System  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - $\text{K}_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_2$  zeigt außer den beiden Umwandlungspunkten bei  $315$  u.  $225^\circ$  ein Eutekticum bei 14 Mol.-%  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  u.  $201,2^\circ$ . — Saure Sulfate: Die FF.-Tabellen u. -Kurven der Gemische  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{NH}_4\text{SO}_4$  bestätigen die Existenz folgender Doppelsalze:  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (vgl. KENDALL u. LANDON, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2131; C. 1921. III 153). (Annali Chim. Appl. 13. 221—38. 1923 Pavia.)

DE. Martin Kilpatrick jr. und Mary L. Kilpatrick, *Die Beständigkeit von Natriumthiosulfatlösungen*. Vff. dehnen die Unterss. von RICE, KILPATRICK u. LEMKIN (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1361; C. 1923. IV. 974) an  $0,01\text{-}n$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsgg. über 200 Tage aus. Lsgg. mit frisch gekochtem wiederdest. W. waren beständiger als solche mit Laboratoriumsdest. W., gewöhnlichem wiederdest., oder wiederdest. W., durch das  $\text{CO}_2$ -freie Luft gepert war.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  u. verd. NaOH haben nur einen geringen Einfluß auf die Beständigkeit. Die Zers. wird durch Bakterien herbeigeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2132—35. Poughkeepsie [N. Y.]

JOSEPHY.

R. T. Haslam, G. Calingaert und C. M. Taylor, *Die Hydrate von Calciumoxyd*. Es wurden Verss. angestellt, das *CaO-Dihydrat* darzustellen 1. durch Eindampfen von Kalkwasser bei  $30^\circ$  sowohl im Vakuum als an trockener Luft; 2. durch Fällung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aus Ca-Salzlsgg. mit KOH; 3. durch langen Kontakt zwischen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u. W. bei  $55^\circ$ . In allen Fällen erwies sowohl Analyse als mkr. Unters. nur die Ggw. von  $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in einigen Fällen mit 4—7% adsorbierter Feuchtigkeit. — Es wurden Löslichkeitsbest. von CaO in W. ausgeführt, wobei das Gleichgewicht sowohl von der übersätt. als von der ungesätt. Seite aus erreicht wurde. Nach Absetzen des Kalkes wurde die klare Lsg. abgesaugt u. mit Phenolphthalein als Indicator mit  $0,1580\text{-}n$  HCl titriert. Die Löslichkeit, in g CaO per 1000 g Lsg. ausgedrückt, beträgt bei  $t^\circ$ : 1,310 ( $10^\circ$ ), 1,018 ( $42^\circ$ ), 0,957 ( $48^\circ$ ), 0,884 ( $56^\circ$ ), 0,855 ( $60^\circ$ ), 0,842 ( $61^\circ$ ), 0,802 ( $66^\circ$ ), 0,762 ( $70^\circ$ ), 0,673 ( $80^\circ$ ). Die Löslichkeitskurve (Figur im Original) zwischen  $10$  u.  $80^\circ$  ist eine Gerade; in diesem Temp.-Gebiet existiert also nur das Monohydrat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 308—11. Cambridge [Mass.])

MUGDAN.

Z. Huber, *Komplexsalze der Erdalkalimetalle*. I. Vf. will die Anordnung der Atomgruppen um das Zentralatom mit der Koordinationszahl 8 untersuchen. Es werden dargestellt:  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{Py} \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus 5 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u. 30 g wasserfreiem Py, Erhitzen auf dem Wasserbad. Man filtriert, konz. das Filtrat durch Dest. bei  $105$  bis  $108^\circ$ . Der Nd. wird abgesaugt, zwischen Filtrierpapier u. auf Ton im Exsiccator über  $\text{CaCl}_2$  in einer Py-Atm. getrocknet. Farblose, hygroskop. Krystalle l. in W. u. A., spalten im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  W. u. Py ab.  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{Py} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 5 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  werden bei gewöhnlicher Temp. zu 30 g Py gegeben. Man engt die

Lsg. nach der Filtration bis zum Auftreten von Krystallen auf dem Wasserbad ein, läßt die Krystallisation im Exsiccator über  $\text{CaCl}_2$  in Py-Atm. fortschreiten. —  $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{Py} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 5 g  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  werden in 20 g Py gel., ein Teil des Py abdest., der Nd. abgesaugt u. wie oben behandelt. Sehr hygroskop. Krystalle, l. in W., A., Aceton, unl. in Chlf. Unter analogen Bedingungen entsteht  $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{Py} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{CaBr}_2 \cdot 3\text{Py} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  aus 3 g  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u. 25 g wasserfreiem Py. Man dampft auf dem Wasserbad bis zur B. von Krystallen ein, läßt im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  weiter krystallisieren. (Ann. scient. Univ. Jassy 12. 131–35. Jassy, Univ.) JOSEPHY.

L. F. Yntema, *Untersuchungen über die seltenen Erden*. XV. Die Suche nach Element Einundsechzig. (XIII vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 907; C. 1923. III. 1544. XIV. vgl. KREMERS u. STEVENS, Journ. Americ. Chem. Ges. 45. 614; C. 1923. I. 1561.) Es wäre zu erwarten, daß Element 61 mit Nd u. Sm zusammen vorkommt u. in Zwischenfraktionen bei der Trennung beider Erden durch fraktionierte Krystallisation angereichert werden kann. Das Bogenspektrum dieser Fraktionen weist auf die Ggw. eines fremden Elementes hin; doch hat die Röntgenstrablanalyse bisher zu keinem Resultat geführt. — Ergebnisse von KIESS (Bur. Standards Sci. Paper 18. 201 [1922]), das ultraviolette Bogenspektrum von Nd u. Sm betreffend, wurden bestätigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 37–39. New Haven [Conn.]) MUGDAN.

G. Hevesy, *Der Hafniumgehalt einiger älterer Zirkonpräparate*. (Vgl. HEVESY u. JANTZEN, S. 629.) Vf. untersucht einige histor. Präparate von MARRIGNAC u. WEIBULL, welche zur Best. des At.-Gew. des Zr verwendet wurden, u. findet darin 1–7% Hf. Desgleichen enthielten Präparate von THOMSON, RAMMELSBURG, NORDENSKJÖLD u. LINDSTRÖM mehr als 1% Hf. (Nature 123. 384–85. Kopenhagen, Univ.) BECKER.

J. C. Jacobsen, *Eine experimentelle Bestimmung der Zerfallskonstanten des kurzlebigen Produkts Radium C'*. Die Zerfallskonstanten sehr kurzlebiger radioakt. Prodd. wurden bisher aus der Geiger-Nuttalschen Beziehung  $\log \lambda = a + b \log R$ , wobei für jede radioakt. Familie der Logarithmus der Zerfallskonstanten  $\lambda$  als Funktion des Logarithmus der Reichweite  $R$  der  $\alpha$ -Strahlen aufgetragen je eine gerade Linie ergibt, geschätzt. Für  $\text{RaC}'$  folgt aus dieser Beziehung  $\lambda = 5,10^7 \text{ sec}^{-1}$ , was einer Halbwertszeit  $T = 0,35 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$  entspricht. Da die obige Formel nur näherungsweise gilt, ist eine experimentelle Best. erwünscht. Um aber eine so kurze Zeit messen zu können, braucht man eine Vergleichszeit von derselben Größenordnung. Beim Zerfall von  $\text{RaC}$  in  $\text{RaC}'$  wird nun ein  $\beta$ -Teilchen mit einer Geschwindigkeit von 0,996 Lichtgeschwindigkeit ausgesandt. Hierbei erhält das zurückgestoßene Restatom  $\text{RaC}'$  eine Geschwindigkeit von  $8,4 \cdot 10^8 \text{ cm/sec}$ , mit der es sich im Vakuum solange fortbewegt, bis es sich unter Aussendung eines  $\alpha$ -Teilchens in ein  $\text{RaD}$ -Atom verwandelt. Das  $\alpha$ -Teilchen bringt einen Zinksulfidschirm zum Aufleuchten u. kann dadurch festgestellt werden. Da die Geschwindigkeit bekannt ist, ist der bis zur Umwandlung zurückgelegte Weg ein Maß für die Lebensdauer des  $\text{RaC}'$ -Atoms. Die Verss. wurden mit reinem  $\text{RaC}$  ausgeführt, das aus einer h. schwach salzsauren Lsg. des akt. Nd. der Ra-Emanation auf ein Ni-Blech niedergeschlagen wurde. Durch Blenden wurde ein paralleles Strahlenbüschel der vom Blech ausgehenden  $\text{RaC}$ -Atome hergestellt u. senkrecht zu dieser Richtung die Zahl der ausgesandten  $\alpha$ -Teilchen in Abhängigkeit von der Entfernung vom Ni-Blech beobachtet. Zur Kontrolle, daß die gezählten Lichtblitze auch von den  $\alpha$ -Teilchen des  $\text{RaC}'$  stammten, wurde in dem vorher weitgehend evakuierten Beobachtungsgefäß durch Einlassen von Luft ein Druck von 1 mm hergestellt. Bei diesem Druck werden die Rückstoßatome bereits abgebremst, während die geschwinden  $\alpha$ -Teilchen des  $\text{RaC}$  (Luftreichweite  $R_{70,15}^{70} = 6,97 \text{ cm}$ ) dadurch kaum beeinflußt werden. Tatsächlich verschwanden die Lichtblitze auch fast völlig,

um beim erneuten Auspumpen wieder zu erscheinen. Aus den Messungen ergab sich die Zerfallskonstante zu  $\lambda = 8,4 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ . (Philos. Magazine [6] 47 23—31. Kopenhagen, Medic. Radium-Inst.) K. PHILIPP.

William George Guy und Alexander Smith Russell, *Die kurzlebigen radioaktiven Produkte des Urans*. Die Unters. wurde größtenteils vor der Veröffentlichung von HAHN (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 461; C. 1923. I. 1413) ausgeführt u. bestätigt dessen Angaben weitgehend. — UX wurde durch Ausschütteln einer äth. Lsg. von Uranylнитrat mit W. u. Fällen der wss. Lsg. mit KF in Ggw. von etwas Th gewonnen. Nach Entfernung des Th durch Schmelzen mit  $\text{KHSO}_4$  u. Fällen der Lsg. mit  $\text{NH}_3$  ließ sich UZ durch Kochen mit einer Lsg. von K-Tantalat in schwach schwefelsaurer Lsg. abscheiden. Die Halbwertszeit des UZ wurde zu 6,69—6,70 Stdn. gefunden, gegenüber HAHNs (l. c.) Wert von 6,70 Stdn. Die Best. geschah in einem  $\alpha$ -Strahlenelektroskop, ebenso die des Verhältnisses  $\text{UX}_1 : \text{UZ}$ , das in 4 Verss. zu 0,9966 : 0,0034—0,9963 : 0,0032 ermittelt wurde; HAHN gibt es zu 0,9965 : 0,0035 an. —  $\text{UX}_2$  ließ sich nach der für UZ angegebenen Methode von seiner Muttersubstanz  $\text{UX}_1$  trennen, doch mußte wegen seiner kurzen Lebensdauer ziemlich schnell gearbeitet werden. Seine Halbwertszeit ergab sich zu 1,175 Min. — Aus einer äth. Lsg. von Uranylнитrat wurden UX u. UY durch zweimalige Extraktion mit einigen Tropfen W. gewonnen u. die Halbwertszeit von UY zu 27,8 Stdn. bestimmt; das Verhältnis  $\text{UY} : \text{UX}$  wurde zu 0,031 gefunden. — Vf. sind der Überzeugung, daß  $\text{UX}_1$  die Muttersubstanz des UZ ist, u. halten HAHNs (l. c.) Schema der Einordnung in die Zerfallsreihe für sehr wahrscheinlich. Zum Schluß wird auf einige Gesetzmäßigkeiten im Verhältnis von Gleichgewichtsverhältnissen u. Zerfallszeiten hingewiesen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2618—31. 1923. Oxford, Dr. LEES Lab.) HERTER.

A. S. Russell, *Radioaktive Zerfallsreihen und die Beziehung des Aktiniums zum Uran*. Vf. bildet analog den bekannten bei den radioaktiven Umwandlungsreihen geltenden Regeln weitere Reihen, unter denen die ausgeschieden werden, die gegen obige bekannten Regeln verstoßen. Danach sind nur die vier radioaktiven Reihen möglich, deren Emanationen die At.-Geww. 222, 221, 220 u. 219 haben. 222 u. 220 sind die Reihen des U u. Th, 221 ist vorläufig rein hypothetisch, 219 dagegen hält der Vf. für die des Aktiniums. Als Ausgangspunkt dieser Reihe wird ein Uranisotop, das Aktinouran vom At.-Gew. 239, angenommen. In nachstehender Tabelle sind die Glieder der Reihe mit ihren Konstanten zusammen-

	Periode	Z	Strabler	At.-Gew.
Aktiniumuran I . . . . .	ca. $8 \cdot 10^9$ Jahre	92	$\alpha$	239
Uran $\text{Y}_1$ . . . . .	28 Stdn.	90	$\beta$	235
Uran $\text{Y}_2$ . . . . .	ca. 1 Min.	91	$\beta$	235
Aktiniumuran II . . . . .	$> 2 \cdot 10^6$ Jahre	92	$\alpha$	235
Muttersubstanz des Protaktiniums	$> 20$ „	90	$\alpha$	231
Protaktinium . . . . .	$< 1 \cdot 2 \cdot 10^4$ „	91	$\beta$	231
Aktinium . . . . .	20 „	89	$\beta$	227
Radioaktinium . . . . .	19,5 Tage	90	$\alpha$	227

gestellt. Zur Schätzung der Halbwertszeiten wurden außer der Regel, daß bei  $\beta_1$ - u.  $\beta_2$ -Umwandlung die Halbwertszeit des ersten  $\beta$ -Teilchens größer ist als die des zweiten, die Regeln von FAJANS benutzt, nach denen innerhalb einer Plejade die Halbwertszeit der  $\alpha$ -Strabler mit fallendem At.-Gew. abnimmt, während die der  $\beta$ -Strabler mit fallendem At.-Gew. zunimmt. Ferner stellt der Vf. folgende Regeln auf: 1. Bei einer  $\Sigma \alpha$ -Umwandlung ist die Halbwertszeit eines Körpers durchschnittlich etwa 800-mal größer als die seines Nachfolgers. — 2. Die Halbwertszeiten der isotopen Glieder von  $\Sigma \alpha$ -Umwandlungen nehmen in geometr. Pro-

gression, die At.-Geww. in arithmet. Progression ab. — 3. Bei  $\beta_1$ -Umwandlungen gilt folgende Beziehung:  $k \cdot P$  erster  $\alpha$ -Körper /  $P$  zweiter  $\alpha$ -Körper =  $P$  erster  $\beta$ -Körper  $\times P$  zweiter  $\beta$ -Körper, wo  $P$  die Periode (Halbwertszeit) in Min. darstellt. Die obige Zerfallsreihe unterscheidet sich von der früher z. B. von PICCARD u. STAHEL (Physikal. Ztschr. 23. 1; C. 1922. I. 676) aufgestellten dadurch, daß das von ANTONOFF entdeckte UY an Stelle 5 hier als UY<sub>1</sub> an 2. Stelle erscheint. Das von O. HAHN gefundene Isotop des Protaktiniums UZ ist nicht in die Aktiniumreihe aufgenommen, sondern durch das hypothet. Element UY<sub>2</sub> ersetzt.

Der endgültige Beweis für den angegebenen Ursprung der Aktiniumreihe könnte nach Ansicht des Vfs. nur durch eine At.-Gew.-Best. des Protaktiniums oder durch eine Astonische Kanalstrahlenanalyse des U geführt werden. — Vf. vergleicht ferner noch radioaktive Isotope mit Isotopen inaktiver Elemente und nimmt schließlich die Möglichkeit des Vorhandenseins noch anderer inaktiver Endprodd. von radioaktiven Reihen als Blei, z. B. Tl u. Bi, an. (Philos. Magazine [6] 46. 642—56. 1923. Oxford.) K. PHILIPP.

L. F. Bates und I. S. Rogers, *Partikeln mit langer Spur aus Polonium*. (Vgl. S. 1001.) Vf. untersucht Po-Präparate verschiedenen Alters nach der Scintillationsmethode auf die Emission langspuriger Teilchen u. findet, daß auf  $10^7$   $\alpha$ -Teilchen mit Spurweiten von 3,93 cm entfallen 98; 51 u. 26  $\alpha$ -Partikeln mit Spuren von 6,1, 10,0 u. 13,1 cm. Außerdem wurden annähernd auf dieselbe Gesamtzahl der emittierten Teilchen noch 7 Partikel mit längeren Spuren ausgesandt, welche wahrscheinlich H-Teilchen sind. Daß diese Teilchen  $\alpha$ -Strahlen sind, wird von den Vff. aus der Breite der Scintillation geschlossen. Das relative Verhältnis der Anzahl der Teilchen mit 10,0 u. 13,1 cm war in sämtlichen Po-Präparaten verschiedenen Alters das gleiche, so daß Vff. annehmen, daß diese beiden Gruppen von  $\alpha$ -Teilchen aus derselben Substanz entstehen. Zum Vergleich ist die relative Anzahl der langspurigen Teilchen des RaC u. ThC angeführt. Auf  $10^6$   $\alpha$ -Teilchen mit Spurweiten von 70 cm entfallen beim RaC 300, 38, 12,5 u. 6,4 Teilchen mit Spuren von 3,8; 9,3; 11,2 u. 13,3 cm. Bei ThC ist die entsprechende Anzahl von  $5,4 \cdot 10^6$ ;  $10^6$ ; 220; 47; 55 Teilchen mit Spurweiten von 4,8; 8,6; 11,5; 15,0 u. 18,4 cm vertreten. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 105. 360—69. Cambridge.) BECKER.

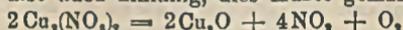
Maurice Curie, *Das Blei als letztes Glied der Familie der Radioelemente*. Vf. behandelt die Differenzen zwischen den Eigenschaften der einzelnen Isotopen des Pb. Auf Grund des FAJANS-SODDY'schen Verschiebungssatzes werden die theoret. zu erwartenden At.-Geww. der Isotopen behandelt u. die Methoden zu deren Best. geschildert. Sodann werden die vom At.-Gew. abhängenden Eigenschaften der einzelnen Pb-Arten studiert: die spezif. Geww. u. die Löslichkeiten: erstere sind den At.-Geww. proportional, letztere innerhalb der Versuchsfehler für die einzelnen Isotopen gleich. Von den vom At.-Gew. nicht abhängigen Eigenschaften werden die Röntgenspektren erwähnt, die höchstens Differenzen  $< 0,0001 \text{ \AA}$ . aufweisen, die Bogenspektren zeigen nur Abweichungen von  $0,0044 \text{ \AA}$ . (für die Linie  $4058 \text{ \AA}$ .) zwischen dem Pb 207,2 u. 206,0; von  $0,0055 \text{ \AA}$ . zwischen dem Thoriumblei u. dem Pb 207,2. Die FF. für das Pb 207,2 u. 206,4 sind einander bis auf  $0,05^\circ$  gleich, ebenso die thermoelekt. Eigenschaften. Weder für die Leitfähigkeiten noch für deren Temp. u. Druckkoeffizienten noch für die Brechungsindices (der Nitrate) werden bei den Isotopen Differenzen aufgefunden. Trennungsvers. mittels fraktionierter Krystallisation u. Zentrifugierens von geschmolzenem Pb waren bisher resultatlos. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 34. 576—80. 1923. Soshorne.) FRANKENBURGER.

F. Bourlion und E. Rouyer, *Ebullioskopische Untersuchung der Doppelsalze aus Mercurichlorid und den Alkalichloriden*. Vf. finden durch Best. der Erhöhung

der Kpp. Verbb.  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{MCl}$  oder  $[\text{HgCl}_2]_M$  vom gleichen Typus wie  $\text{Hg}[\text{HgCl}_2]_n$  (vgl. S. 879), wobei der Association des  $\text{HgCl}_2$ , Rechnung getragen worden ist. Diese Befunde stimmen überein mit denen von SHIBATA, INOUE u. NAKATSUKA (Japanese Journ. of Chemistry 1. 1; C. 1923. II. 825.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 86—88.) JOSEPHY.

Robert Schwarz und Peter Groß, *Über die photochemische Zersetzung des Chlorsilbers*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 41; C. 1923. III. 600.) Gemessen wird die Cl-Abspaltung in weißem Licht, sie führt bei „Chlorkörpern“ ( $\text{AgCl} + \text{NaCl}$  adsorbiert) u. „Silberkörpern“ ( $\text{AgCl} + \text{AgNO}_3$  adsorbiert) zu einwandfreien Resultaten, aber nur, wenn W. völlig fehlt. — Chlorkörper, trocken u. feucht, u. Silberkörper, feucht, sind nahezu gleich lichtempfindlich, während der trockene Silberkörper wesentlich weniger empfindlich ist. — Die photochem. Zersetzlichkeit geht nicht parallel der photograph. Empfindlichkeit, die sich auf kurze Belichtung u. nachfolgende Entw. bezieht. Verfärbung:  $\text{AgCl} > \text{AgBr}$ ; Halogenkörper  $>$  Ag-Körper.  $\text{AgCl}$  zeigt keine Solarisationserscheinung; die abgespaltene Cl-Menge ist bis zu den höchsten Lichtintensitäten deren log proportional. Die Erschöpfungskurven zeigen in allen 4 Fällen photochem. Induktion, d. h. das Maximum der Cl-Abspaltung wird erst nach 2,5—15 Min. Belichtung erreicht; die Induktionszeit wächst mit fallender Intensität der Belichtung. Das gebildete Ag wirkt wohl katalytisch. — Alterung des trockenen Silberkörpers. Die Cl-Abspaltung wächst mit dem Altern, erreicht bei 50 Stdn. ein erstes, bei 2000 Stdn. ein zweites etwa doppelt so hoch liegendes Maximum, ein schwaches Minimum liegt bei 250 Stdn. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 133. 389—403. Freiburg i. B.) REI.

James Ritchie Park und James Riddick Partington, *Die Reaktion zwischen Kupfer und Stickstoffdioxid*. Über fein verteiltes Cu, dargestellt durch Red. von bas. Cuprinit mit  $\text{H}_2$ , wurde bei Zimmertemp.  $\text{NO}_2$  geleitet. Die M. färbte sich dunkelbraun unter merklicher Wärmeentw. Die maximale Gewichtszunahme betrug ca. 45%. Die Formel  $\text{Cu}_2\text{NO}_3$ , die SABATIER u. SENDEBENS (C. r. d. l'Acad. des sciences 116. 756 [1893]) dem „Nitrokupfer“ zuweisen, ist unhaltbar; denn ihr würde eine Gewichtszunahme von nur 26,6% entsprechen. Das Nitrokupfer wurde im  $\text{CO}_2$ -Strom auf 90—100°, zum Schluß auf 150° erhitzt, die entweichenden Gase über glühende Cu-Spiralen in ein Nitrometer geleitet. Der Rückstand war  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit geringen Mengen von unangegriffenem Cu. Das ausgetriebene Gas entsprach der Zus.  $\text{NO}_{2,35}$  im Durchschnitt. Es enthielt nur wenig  $\text{N}_2$  u.  $\text{O}_2$  in freiem Zustand u. bestand größtenteils aus  $\text{NO}_2$  (3,81 von 4,02 g). Die Annahme von TARTAR u. SEMON (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 494; C. 1921. III. 599), daß wasserfreies  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2$  vorliegt, ist also auch hinfällig, dies müßte gemäß:



mehr  $\text{O}_2$  liefern. Das „Nitrokupfer“ zeigte einen erheblichen  $\text{NO}_2$ -Dampfdruck, der mit der Verdampfung von  $\text{NO}$ , sinkt, so daß wahrscheinlich ist, daß das  $\text{NO}_2$  nur adsorbiert ist. Der Beweis hierfür wurde dadurch erbracht, daß es gelang, im Soxhletapp. mit  $\text{CCl}_4$  das  $\text{NO}_2$  quantitativ zu extrahieren, wobei fast reines  $\text{Cu}_2\text{O}$  zurückblieb. Die Rk. dürfte sich also so abspielen, daß zunächst  $\text{Cu}_2\text{O}$  entsteht nach der Gleichung  $2\text{Cu} + \text{NO}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{NO}$  u. daß das  $\text{Cu}_2\text{O}$  dann weiteres  $\text{NO}_2$  adsorbiert bis zur Sättigung, die bei Zimmertemp. bei ca. 33% liegt. (Journ. Chem. Soc. London 125. 72—82. London, Univ.) HERTER.

J. Keith Roberts, *Die thermische Ausdehnung von Wismutkrystallen*. Vf. weist darauf hin, daß er schon früher Bi- u. Sb-Krystalle untersucht hat, welche ein anderes Verh. als die von GRÜNEISEN u. GÖNS (S. 1345) untersuchten Zn- u. Cd-Krystalle aufwiesen, indem sie nach allen Richtungen einen gleichmäßigen Ausdehnungskoeffizienten zeigten. (Nature 113. 275. Teddington.) BECKER.

Clara di Capua und Maria Arnone, *Die Härte der Legierungen von Blei-Wismut und von Cadmium-Wismut.* (Vgl. C. DI CAPUA, S. 745.) Vf. zeigen tabellar. u. graph., daß die Härten der Legierungen Pb-Bi u. Cd-Bi nach 160- bzw. 240-std. Erhitzen auf 110°, bzw. 130° sich wesentlich ändern. Die Härtekurve von Pb-Bi nach 160 Stdn. hat bei 34 u. 96% Bi charakterist. Knicke, entsprechend den Maxima der Löslichkeit von Bi in Pb bei 34%, Bi u. von Pb in Bi bei 4% Pb. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 28—31.) DEHN.

## D. Organische Chemie.

H. J. Prins, *Über den Reduktionsmechanismus.* III. (II. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 482; C. 1923. III. 899.) Zunächst wird festgestellt, daß reines Zn u. Handelszink sich bei Einw. von Nitrobenzol in Eg. gleich verhalten, u. die Struktur des Zn ohne merkbaren Einfluß ist; wenn die Abmessungen des Zn-Stückes so sind, daß seine Oberfläche während der Auflösung gleich groß bleibt u. eine solche Menge Lsg. verwendet wird, daß deren Konz. prakt. konstant bleibt, ändert sich die Wirkungsweise des Zn während des Vers. nicht. — Handelszinkblech, 1. bei 53,4° in Lsg. von Nitrobenzol in 80,3%ig. Essigsäure; 2. bei 12° u. mit 78,56%ig. Essigsäure. Gemessen werden die bei verschiedenen Konz. nach bestimmten Zeiten entwickelten ccm H<sub>2</sub> (53,4°), ferner durch Differenzwägungen die pro Min. gel. mg Zn.

Es bestätigt sich, daß die H<sub>2</sub>-Entw. u. die Red. von Nitrobenzol voneinander unabhängig sind; bei kleiner Konz. von Nitrobenz. ist diese ohne Einfluß auf die H<sub>2</sub>-Entw.; bei etwas größerer hört die H<sub>2</sub>-Entw. ganz auf. Die H<sub>2</sub>-Entw. ist als Rk. zwischen Zn u. H<sup>+</sup>-Ionen aufzufassen, die Reduktionsrk. dagegen als trimolekulare Rk. zwischen Nitrobenzolkolekeln u. den H-Atomen innerhalb der Essigsäuremolekeln, die mit ihrem Carbonyl-O am Zn adsorbiert sind; hierdurch wird der H in ihnen „aktiviert“.

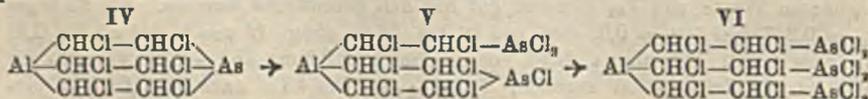
Die Zahl der auf der Oberflächeneinheit des Zn pro Zeiteinheit befindlichen Molekeln Nitrobenzol ist bei kleiner Konz.  $c$  an Nitrobenzol dieser proportional, also  $\propto K \cdot c$ ; damit auch die Geschwindigkeit  $V$  der Rk. (in mg. gel. Zn pro Min.)  $\propto K' \cdot c$ . Bei einer bestimmten „kritischen“ Konz.  $c_k$  wird die von der Oberflächeneinheit pro Zeiteinheit abfließende Menge des Reaktionsprod. gleich der des neu sich bildenden  $\propto K_1 \cdot c_k$ . Ist  $c$  größer als  $c_k$ , so bedeckt sich ein Bruchteil  $\Theta$  der Oberflächeneinheit mit dem Reaktionsprod. u. fällt damit für die Rk. fort. Bei gegebenem u. konstantem  $c$  ist  $\Theta$  zunächst eine Funktion der Zeit, erreicht aber schnell ein Gleichgewichtmaximum  $\Theta_{eq}$ ; dies ist dadurch gegeben, daß die von der gesamten Oberflächeneinheit abfließende Menge Reaktionsprod.  $K_1 \cdot \Theta + K_1 \cdot c_k (1 - \Theta)$  gleich wird der auf dem verfügbaren Teile  $(1 - \Theta)$  sich bildenden  $\propto K_1 \cdot c (1 - \Theta)$ ; dann erreicht auch  $V$  ein Gleichgewichtminimum  $V_{eq} = K_1 \cdot c (1 - \Theta_{eq})$ . Hiernach lassen sich  $c_k$ , sowie  $V_{eq}$  u.  $\Theta_{eq}$  aus zwei gemessenen Paaren von  $V$  u.  $c$  für alle  $c$ , berechnen und  $V$  u.  $\Theta$  als Zeitfunktion darstellen. Die für 53,4° u. 12° berechneten Werte von  $V_{eq}$  stimmen gut mit den gefundenen überein. Bei 53,4° ist  $c_k = 0,247$ , bei 12°  $\propto 0,08$  Mol. pro l; bei 53,4° steigt  $\Theta$  von 0 bei  $c_k$  bis 0,91 bei  $c = 1,543$ ;  $V_{eq}$  nimmt dabei von 15,8 mg auf 9,7 mg ab. — Die Formeln für  $V$  u.  $\Theta$  als Zeitfunktion ergeben, daß  $V_{eq}$  sich bei 53,4° nach ca. 0,01 Min. einstellt. — Die H<sub>2</sub>-Entw. sinkt schnell, wenn  $\Theta$  ca.  $\propto 1/4$ ; es ist anzunehmen, daß die dann noch verfügbare Oberfläche von der Reduktionsrk. beansprucht wird. Das bedeckende Reduktionsprod. muß Zn-Acetat sein, denn Nitro- u. Nitrosobenzol würden reagieren, Phenylhydroxylamin würde die H<sub>2</sub>-Entw. aktivieren, Anilin nicht adsorbiert werden (l. c.). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 942—53. 1923. Hilversum, Essenzfabrik POLAK u. SCHWARZ.) ARNDT.

H. Thron, *Über eine Selbstentzündung beim Arbeiten mit Dichloräthylen*. Eine bei der Dest. von A. mit  $\frac{1}{4}\%$  Dichloräthylen u. NaOH beobachtete Selbstentzündung ist auf die B. von  $\text{CCl}\equiv\text{CH}$  zurückzuführen. (Chem.-Ztg. 48. 142. Frankfurt a. M.) JUNG.

Forsyth James Wilson und William McNinch Hyslop, *Anwendung der Grignardschen Reaktion auf einige Acetylenverbindungen*. Teil I. Darstellung von Diacetylglykolen. Im Gegensatz zu Zimtsäuremethylester (vgl. KOHLER u. HERITAGE, Amer. Chem. Journ. 33. 21; C. 1905. I. 521) reagiert Phenylpropionsäureäthylester sowohl mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  als auch mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  u. unter B. der Carbinole  $\text{CC}_6\text{H}_5 : \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$  bezw.  $\text{CC}_6\text{H}_5 : \text{C} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{OH}$ . Wasserfreies Na-Phenylpropionat gibt mit  $\text{MgCH}_3\text{J}$  etwas Keton, nicht aber mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ . Phenylpropionamid gibt mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  Phenylpropionnitril, zu etwa 20%, mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  nur Spuren (Zimtsäureamid u. Dihydrozimtsäureamid liefern die entsprechenden Nitrile in beiden Fällen). Um Diacetylglykole zu erhalten, wurde die Einw. von Diketonen auf Magnesiumphenylacetylenylbromid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{MgBr}$ , untersucht. Mit Diacetyl entstand  $\alpha, \zeta$ -Diphenyl- $\gamma, \delta$ -dimethyl- $\Delta^{\alpha\zeta}$ -hexadienen- $\gamma, \delta$ -glykol in 2 stereomeren Formen, mit Acetonylaceton ebenfalls in 2 Formen  $\alpha, \vartheta$ -Diphenyl- $\gamma, \zeta$ -dimethyl- $\Delta^{\alpha\vartheta}$ -octadienen- $\gamma, \zeta$ -diol, mit Acetylaceton, das offenbar in der Enolform reagiert, trat keine Umsetzung ein.

Versuchssteil. Phenylpropionsäureäthylester, Kp.<sub>1.5</sub> 104°. —  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methyl- $\Delta^{\alpha}$ -butinen- $\gamma$ -ol (vgl. SKOSAREWSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 32. 652 [1900]), Kp.<sub>1.5</sub> 96°. —  $\alpha, \gamma, \gamma$ -Triphenyl- $\Delta^{\alpha}$ -propinen- $\gamma$ -ol (vgl. NEF, LIEBIGS Ann. 308. 282; C. 99. II. 933), Kp.<sub>1</sub> ca. 220°. — Zimtsäurenitril, F. 18°, Kp.<sub>60</sub> 170–172°. —  $\beta$ -Phenylpropionnitril, Kp.<sub>15</sub> 128°. —  $\alpha, \zeta$ -Diphenyl- $\gamma, \delta$ -dimethyl- $\Delta^{\alpha\zeta}$ -hexadienen- $\gamma, \delta$ -diol,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$ .  $\alpha$ -Form (Hauptmenge), anscheinend rhomboedr. Krystalle (aus A.), F. 117 bis 117,5°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Aceton, wl. in k.  $\text{CCl}_4$ , unl. in PAe. Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rotbraune Lsg., bei Verd. grüngelb. Diacetylderiv.,  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4$ , Prismen (aus Chlf.), F. 153–154°.  $\beta$ -Form, Prismen (aus Chlf. + PAe.), F. 125–126°, mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tiefrote Lsg., bei Verd. grüngelb. —  $\alpha, \vartheta$ -Diphenyl- $\gamma, \zeta$ -dimethyl- $\Delta^{\alpha\vartheta}$ -octadienen- $\gamma, \zeta$ -diol,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2$ .  $\alpha$ -Form (Hauptmenge), hexagonale Tafeln, F. 106–107°, ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, Bzl., wl. in k.  $\text{CCl}_4$ , swl. in  $\text{CS}_2$ , u. PAe. Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tiefbraune Lsg., bei Verd. farblos. Diacetylderiv.,  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_4$ , F. 87°.  $\beta$ -Form, Nadeln, F. 87–89°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2612–18. 1923. Glasgow, Roy. Techn. Coll.) SPIEGEL.

W. Lee Lewis und G. A. Perkins, *Die  $\beta$ -Chlorvinylchlorarsine*. (Vgl. GREEN u. PRICE, Journ. Chem. Soc. London 119. 448; C. 1921. III. 292, sowie MANN u. POPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 1754; C. 1923. I. 403.) Die B. der aus  $\text{AsCl}_3$  u.  $\text{C}_2\text{H}_2$  in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  entstehenden bereits beschriebenen Verbb.,  $\beta$ -Chlorvinylchlorarsin (I), Bis- $\beta$ -chlorvinylchlorarsin (II) u. Tris- $\beta$ -chlorvinylarsin (III), wird zu erklären versucht. Zunächst entsteht der Komplex  $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{AsCl}_3$  von der wahrscheinlichen Konst. IV, der mit 1 bezw. 2 Mol.  $\text{AsCl}_3$  die Komplexe V u. VI liefert:



Bei der Hydrolyse gibt IV: III, V: I u. II, VI: I. In I werden die beiden, in II das eine am As befindlichen Cl-Atome leicht hydrolysiert. Der Nachweis der  $\beta$ -Chlorvinylgruppen ist schon von CONANT geführt worden. Über die Eigenschaften der Verbb. wird wesentlich Neues nicht mitgeteilt. I zieht stark Blasen auf der Haut, II weniger, III nicht. Die Dämpfe von I greifen die Atmungsorgane stark an. — Vf. haben ein Verf. zur Durchführung des Prozesses in größerem

Maßstab ausgearbeitet, wobei ein Rührautoklav benutzt wird. Auf 1 Mol.  $\text{AsCl}_3$  kommen 0,25 Mol.  $\text{AlCl}_3$ , die Anfangstemp. beträgt  $24^\circ$ , die höchste Temp. ca.  $45^\circ$ . Auf 1 Mol.  $\text{AsCl}_3$  wird 1 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_2$  absorbiert. Bei 35 Mol.  $\text{AsCl}_3$  soll die Rk. tunlichst in 2 Stdn. beendet sein. Die weitere Verarbeitung erfolgt zweckmäßig durch Behandeln mit 20%ig.  $\text{HCl}$ , dann Vakuumdest., u. zwar, um Explosionen mit Sicherheit auszuschließen, durch Eintropfen des Prod. in einen auf 20–60 mm evakuierten u. auf  $220^\circ$  erhitzten Kolben, schließlich Fraktionierung in einem besonders konstruierten kontinuierlich wirkenden Dest.-App. — Vff. haben sodann die Umwandlungen der 3 Verbb. ineinander eingehend studiert. Dieselben werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:  $2 \text{ Mol. I} \rightleftharpoons \text{AsCl}_3 + \text{II}$ ;  $2 \text{ Mol. II} \rightleftharpoons \text{I} + \text{III}$ ;  $\text{I} + \text{II} \rightleftharpoons \text{AsCl}_3 + \text{III}$ . — Verss., an Stelle von  $\text{AlCl}_3$  andere wirksame Katalysatoren aufzufinden, hatten keinen nennenswerten Erfolg. — In dem Gemisch der 3 Verbb. läßt sich I direkt bestimmen, da es mit 15%ig.  $\text{NaOH}$  bei einer  $37^\circ$  nicht übersteigenden Temp. quantitativ  $\text{C}_2\text{H}_2$  abspaltet. Zur Best. des letzteren wird eine Apparatur angegeben. Bei höherer Temp. gibt auch II  $\text{C}_2\text{H}_2$  ab, jedoch nicht quantitativ. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 15. 290–95. 1923. Evanston [Ill.] u. Manila [P. I.] LINDENBAUM.)

LINDENBAUM.

Charles A. Kraus und Conral C. Callis, *Untersuchungen über metallorganische Verbindungen. I. Einleitung. II. Die Äquivalentleitfähigkeit von Trimethylstannylchlorid in Äthylalkohol.* Von metallorgan. Verbb. der Zus.  $M^n R_{n+1} X$  u.  $M^n R_{n-1} X$  ( $M$  = Metall;  $n$  = normale Wertigkeit des Elementes in bezug auf H;  $R$  = einwertiges organ. Radikal oder H;  $X$  = elektronegatives Element) sind nur die Glieder der ersten Klasse wahre Elektrolyte, während Verbb. der zweiten Klasse nur unter besonderen Bedingungen den Strom leiten. So ist *Trimethylsinnjodid* (Fl., Kp. etwa  $170^\circ$ , F. wenig über  $0^\circ$ ) in reinem Zustand u. in nichtbas. Lösungsm., selbst von hoher DE., ein schlechter Leiter; die Leitfähigkeit ist relativ gut in Lsgg. von Alkoholen u. Aminen; wahrscheinlich bilden sich hier Ammonium- u. Oxoniumverbb. — Leitfähigkeit von  $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$  — spez. Leitfähigkeit  $0,3 \times 10^{-5}$  — in verschiedenen Lösungsm.:

Lösungsm.	DE.	Verdünnung	Spez. Leitfähigkeit	Äquivalent-Leitfähigkeit
Bzl. . . . .	2,3	0,271	$2,21 \times 10^{-6}$	—
Ä. . . . .	4,4	0,877	$1,27 \times 10^{-6}$	—
Nitrobenzol . . . . .	36	0,948	$1,02 \times 10^{-5}$	—
Nitromethan . . . . .	39	0,948	$5,70 \times 10^{-5}$	—
Benzonitril . . . . .	26	0,271	$1,58 \times 10^{-4}$	—
Salicylsäuremethylester . . . . .	8,8	0,406	$3,68 \times 10^{-6}$	—
Essigester . . . . .	6,1	0,406	$7,37 \times 10^{-6}$	—
Aceton . . . . .	22	0,271	$4,42 \times 10^{-3}$	0,120
		92,5	$2,48 \times 10^{-6}$	0,229
Amylalkohol . . . . .	16	0,271	$1,44 \times 10^{-2}$	0,390
		8,67	$5,84 \times 10^{-5}$	0,503
Benzylalkohol . . . . .	13	0,271	$8,86 \times 10^{-3}$	2,40
		8,67	$3,81 \times 10^{-3}$	3,30
Pyridin . . . . .	13	0,215	$7,03 \times 10^{-2}$	1,51
		13,72	$1,92 \times 10^{-3}$	2,65
A. . . . .	26	0,271	$4,41 \times 10^{-2}$	1,20
		1,084	$2,22 \times 10^{-3}$	2,41

Vff. bestimmen durch Leitfähigkeitsmessungen den Ionisationsgrad von  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  in A. u. finden, daß das Massenwirkungsgesetz bis zur Konz. einer  $10^{-3}$ -n. Lsg. gültig ist, während bei höheren Konz. sich eine Abweichung ähnlich wie bei gewöhnlichen Elektrolyten in Lösungsm. von höherer DE. bemerkbar macht. Aus den Messungen ergab sich für  $A_1$  der Wert 30,8, als Massenwirkungskonstante

$K = 0,349 \cdot 10^{-4}$ . Die Lsg. von  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}_2$  in A. ähnelt mäßig schwachen Säuren u. Basen in W. u. mäßig starken Säuren in A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2624—32. 1923. Worcester [Mass.]) SONN.

Charles A. Kraus und Willard N. Greer, *Untersuchungen über metallorganische Verbindungen*. III. *Verbindungen von Alkylhalogeniden mit Ammoniak und Aminen*. (I. u. II. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben die Verb. von *Alkylzinn-* u. *Alkylquecksilberhalogeniden* mit  $\text{NH}_3$  u. Aminen untersucht.  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  u.  $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$  vereinigen sich mit 2 Moll.  $\text{NH}_3$ , von denen aber eines sehr locker gebunden ist.  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  verbindet sich mit je einem Mol. Anilin u. Pyridin,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$  mit 1 Mol. Pyridin, jedoch mit 2 Moll. Anilin. —  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$  bildet eine Verb. mit 2 Moll. Pyridin;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgJ}$  vereinigen sich mit 1 Mol.  $\text{NH}_3$ . — Diese Ergebnisse stimmen nach Vff. nicht mit WEBNERS Theorie (vgl. WEBNER u. PFEIFFER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 17. 82; C. 98. II. 281) überein; sie betrachten die Verb. als Ammoniumsalze.

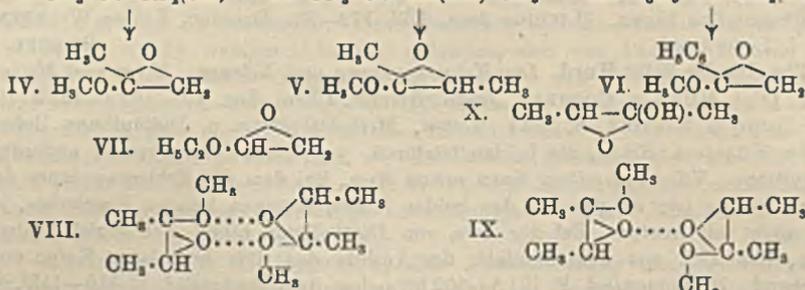
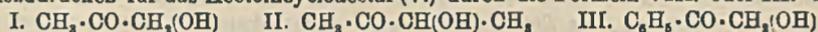
Experimentelles.  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ . Aus  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$  mit Cl. Durch Dest. u. Krystallisation aus PÄe. gereinigt. Ll. in allen Lösungsmm. Die *Ammoniakverb.* mit 1 Mol.  $\text{NH}_3$  löst sich nur in Lösungsmm., die typ. Salze aufnehmen. Sublimiert bei höheren Temp. Entsteht beim Überleiten von  $\text{NH}_3$ .  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  nimmt aus fl.  $\text{NH}_3$  2 Moll. auf. —  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Fällt aus der Lsg. von  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  in PÄe. auf Zusatz von Anilin. Ein äquimolekulares Gemisch erstarrt bei  $84,5^\circ$ . —  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ , *Pyridin*. F.  $37^\circ$ . —  $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ , 2 *Anilin*. Unbeständig. F.  $95,2^\circ$ . —  $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ , *Pyridin*. F.  $60,5^\circ$ . —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnJ}$ , *Pyridin*. F.  $-17^\circ$ . —  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ , 2 *Pyridin*. Aus alkoh. Lsg. ein weißer Nd., sublimiert bei  $145^\circ$ . —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgJ}$  geben mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  u. Pyridin bei  $0^\circ$  Fällungen, die bei Zimmertemp. aber sich wieder lösen oder schm. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3078—83. 1923.) SONN.

Charles A. Kraus und Willard N. Greer, *Untersuchungen über metallorganische Verbindungen*. IV. *Die Leitfähigkeit von Trimethylstannylchlorid in Lösungsmitteln*. (III. vgl. vorst. Ref.) In Übereinstimmung mit der Annahme, daß *Alkylzinnhalogenide* in Lsgg. von nichtbas. Charakter Nichtleiter u. in bas. Lösungsmm. Leiter sind, fanden Vff., daß die Leitfähigkeit von Lsgg. des  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  in Nitrobenzol oder Aceton auf Zusatz von Pyridin stark zunimmt; die Leitfähigkeitskurve ist namentlich am Anfang sehr steil. Vff. haben die Leitfähigkeit von Lsgg. des  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  in Mischungen von 0—100% von Aceton u. A., sowie von Nitrobenzol u. Pyridin gemessen. Die Anfangsleitfähigkeit in Aceton ist merklich höher als die in Nitrobenzol, die so niedrig ist, daß man das  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  als prakt. unionisiert annehmen kann. Die Leitfähigkeit in Aceton nimmt auf Zusatz von A. stärker zu als auf Zusatz von Pyridin. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit der Annahme, daß die Leitfähigkeit auf die B. von Oxonium- u. Ammoniumverb. zurückzuführen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2946—54. Worcester [Mass.]) SO.

Vinayak Keshav Bhagwat, *Enolisierend: Wirkung von Chlorwasserstoff auf Aldehyde und Ketone*. Der Inhalt ist bereits nach einer früheren Arbeit des Vf. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1803, C. 1923. III. 1394) wiedergegeben. (Journ. of the Indian Inst. of Science 6. 235—40.) ARNDT.

Max Bergmann und Stephan Ludewig, *Über glucosidische Acetale einfacher 1,2-Oxyketone und über ihre Polymerisation*. Während nach den bisherigen Erfahrungen angenommen werden konnte, daß bei Oxyaldehyden u. Oxyketonen, die OH nur in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung zum CO enthalten, ein der Glucosidbildung analoger Prozeß nicht zu beobachten sei, wird für die einfachsten  $\alpha$ -Oxyketone, *Acetol* (I), *Acetoin* (II) u. *Benzoylcarbinol* (III.) nachgewiesen, daß sie bei Acetalisierung mit  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$  u. HCl die echten glucosid. Cycloacetale (IV.—VI.) liefern, die aber sämtlich in Lsg. dimolekular sind u. diesen Zustand auch als Gase bei Verdampfen

unter niedrigem Druck in niedriger Temp. beibehalten, bei stärkerem Erhitzen aber in die einfachen, bei Abkühlen unter den Kp. sofort wieder sich dimerisierenden Moll. zerfallen. Diese Erscheinung ist nicht auf die  $\alpha$ -Oxyketone beschränkt, denn das auf indirektem Wege erhaltene Cycloäthylacetal des *Glykolaldehyds*, Äthylglykolid (VII., vgl. BERGMANN u. MICELEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2150; C. 1921. III. 1155) verhält sich ganz ähnlich. Da die früheren Untersucher ihre Präparate meist nur in Lsg. auf Mol.-Gew. untersuchten, mußte ihnen dieses Verhältnis entgehen, u. wurden daher die Verb. als 6-gliedrige heterocycl. Systeme formuliert mit Formeln, die die leichte B. u. Auflösung der Doppelmoll. nicht zu veranschaulichen vermögen. Vff. betrachten die Polymerisation, die ohne tiefergehende Strukturveränderung (als Assoziationsvorgang) verlaufen muß, als Funktion des Brücken-O, auszudrücken für das Acetoincycloacetal (V.) durch die Formeln VIII. oder IX. Für



den Übergang der freien  $\alpha$ -Oxyaldehyde u.  $\alpha$ -Oxyketone in dimolekulare Formen wird am Beispiel des Acetoin, dessen monomolekulare fl. Form nach refraktometr. Beobachtungen zweifellos im wesentlichen acycl. Oxy-carbonylstruktur (II.) hat, die Auffassung erläutert, daß zunächst die strukturell anders geartete Form (X.) entsteht, die sich dann entsprechend dimerisiert. Da auch  $\beta$ -Oxyaldehyde (Aldole) ganz allgemein dimolekulare Formen zu bilden vermögen, vermuten Vff. auch bei ihnen die Fähigkeit zur B. von Cycloformen. — Die Additionslust des acetal. Brücken-O, die wesentlich für die Mehrzahl der Bkk. von Zuckern u. Zuckerderiv. ist, ist bei den einfachen 1,2-Glucosiden u. einfachen 1,2- u. 1,3-Oxy-carbonylverb. in besonders reiner Form entwickelt. Die Anlagerungstendenz scheint in der Stärke von der Spannweite der O-Brücke abhängig, wird andererseits durch Eintritt weiterer O-haltiger Gruppen mehr oder weniger weitgehend abgeschwächt. So sind nach Verss. von Erich Kann *Tetramethyl-* u. *Tetraacetyl- $\gamma$ -methylglucosid* sowie die entsprechenden  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Deriv. in Bzl.-Lsg. monomolekular. Unter gewissen strukturellen Voraussetzungen dürfte aber die Additions- u. Assoziationslust des Brücken-O auch an Deriv. natürlicher Zucker u. besonders bei hochmolekularen Kohlenhydraten durch die Häufung der O-Ringe wieder deutlicher hervortreten.

*Acetoin* wird aus Methyläthylketon zweckmäßig über das 3-Brombutanon-2 (vgl. VAN REYEMANT, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1900. 724; C. 1901. I. 95) bereitet entweder durch Kochen dieser Verb. mit mäßigem Überschuß von K-Formiat in trockenem  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Herausdestillieren der Fraktion 140–144° oder mit W. u.  $\text{CaCO}_3$ , schneller, aber mit schlechterer Ausbeute, mit  $\text{KHCO}_3$ -Lsg. Nach 3-maliger Dest. (nur 1-mal dest. Präparate gehen schneller in die dimere Form [F. 86,5°] über)  $D_4^{17}$ , 0,9972,  $n_D^{17,5} = 1,4190$ . *Acetylderiv.*, mit Essigsäureanhydrid bei Ggw. von W.-freiem Pyridin bereitet, Kp. 169–173°,  $D_4^{16,5}$ , 1,033,  $n_D^{16,5} = 1,4157$  bzw. 1,4147. — *Bisacetoin*. Polymerisation des Acetoin nach DIELS u. STEPHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4336; C. 1908. I.

18) führte zu Verb. vom F. 83°, der bei Krystallisation aus Aceton sich bei einem Präparat fast gar nicht änderte, bei einem anderen auf 73° erniedrigte. Einmalige Dest. u. Aufbewahrung bei Zimmertemp. führte dagegen zu Verb. von sehr scharfem F. 86,5°. — *Methylcycloacetal des Acetoina*,  $C_8H_{16}O_2$  (V.), aus Acetoin, schneller aus Bisacetoin mit methylalkohol. HCl; bei 1% HCl ist die Rk. bei 0° in der Hauptsache schon in 1 Stde. vollendet. F. 73—73,5°,  $Kp_{745}$  196—198°, ll. in fast allen organ. Lösungsm., aus sehr wenig A. krystallisierbar, sehr empfindlich gegen wss. Säuren. — *Methylcycloacetal des Acetols* (IV.), F. 127° (vgl. NEF, LIEBIGS Ann. 335. 257; C. 1904. II. 1283). — *Äthylcycloacetal des Glykolaldehyds* (VII.) hat viel höheren Dissoziationspunkt (> 140°) als die vorhergehenden. — *Methylcycloacetal des Benzoylcarbinols* (VI., vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28 1162). Die Best. des Mol.-Gew. nach BLEYER u. KOHN gab hier zu geringe Werte, offenbar treten mit Steigerung der Temp. noch unbekannt sekundäre Veränderungen zu der Dissoziation hinzu. (LIEBIGS Ann. 436. 173—83. Dresden, Kaiser WILHELM-Inst. f. Lederforsch.) SPIEGEL.

Charles De Witt Hurd, *Die Ketenzersetzung von Ketonen. Ketten und Methylketen.* (Vgl. HURD u. COCHRAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 515; C. 1923. II. 208; HURD u. KOCOUR, S. 292.) *Aceton*, *Methyläthylketon* u. *Diäthylketon* liefern bei der Hitzezers. *Keten*, die beiden letzteren, vor allem Diäthylketon, außerdem *Methylketen*. Vff. beschreiben einen neuen App., bei dem die Erhitzungsdauer der Ketone kürzer ist; er gibt mit den beiden letzten Ketonen bessere Ergebnisse, jedoch nicht mit Aceton. Bei der Zers. von *Diäthylketen* bildet sich soviel Methylketen, daß sich aus dem Gemisch der Anilide das dem homologen Keten entsprechende *Propionanilid*, F. 101,5—102,5°, neben dem *Acetanilid*, F. 110—112°, in reiner Form isolieren ließ. Zum Vergleich hergestelltes *Propionanilid*, aus  $CCl_4$  + Lsg., F. 103—104°. — Bei längerem Erhitzen wird ein größerer Teil des Methylketens unter B. von Keten zers. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3095—3101. 1923. Urbana [Ill.]) SONN.

Franz Fischer, Hans Tropsch und Albert Schellenberg, *Über die Bildung und den Zerfall von Calciumformiat.* *Ca-Formiat* wurde in fast theoret. Ausbeute durch Schütteln von 1 l 8-n. Kalkmilch aus reinem oder techn. CaO mit CO unter einem Druck von 20—50 Atm. bei 160° in 12—17 Std. erhalten. Das in W. gel. Reaktionsprod. wurde durch  $CO_2$  von geringen Mengen  $Ca(OH)_2$  befreit. Bei einer Versuchstemp. von 180° wurden die Fe-Teile des Schüttelautoklaven stark angegriffen. — Der schon lange bekannte therm. Zerfall des Ca-Formiats wurde im Al-Schwellapp. untersucht, der eine Zers. ohne B. kohligler Prodd. ermöglicht. 26 g Ca-Formiat wurden bei 420—430° in 1—2 Stdn. zers. Der Rückstand bestand dann fast nur aus  $CaCO_3$ ; *Oxalat* u. unzers. *Formiat* waren nur in sehr geringer Menge vorhanden, kohlige Prodd. nur in Spuren. Die fl. Zersetzungsprodd. bestanden aus wss. *Methylalkohol* u. aus einem spezif. schwereren Öl. Die Behauptung von VIGNON (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 18; C. 1911. I. 711; Ann. de Chimie [9] 15. 53; C. 1921. II. 882), daß bei der Zers. von Ca-Formiat zuerst *Oxalat* entsteht, konnten Vff. nicht bestätigt finden. Bei der Zers. von reinem Ca-Formiat wurden pro Mol 1,02 Atome C im Zersetzungsrückstand, 0,54 Atome in dem aus 6,0%  $CO_2$ , 47,9% CO, 2,0%  $CH_4$  u. 23,8%  $H_2$  bestehenden Gas, 0,20 Atome im  $CH_3OH$  u. 0,13 Atome im Öl gefunden. Ca-Formiat mit CaO im Verhältnis 1:1 gemischt, gab etwas höhere  $CH_3OH$ - u. geringere Ölausbeuten, bei Zusatz von mehr CaO (bis 1:10) jedoch eine wesentliche Verminderung der  $CH_3OH$ -Ausbeuten. Günstiger verlief die Zers. von Ca-Formiat im Wasserdampfstrom. Es wurden bis 0,26 Atome C pro Mol. Formiat als  $CH_3OH$  erhalten (52% der Theorie). Die Zers. von Ca-Formiat im Gemisch mit  $Al_2O_3$  gab eine alkoh. Fl. u. nur Spuren von Öl; im wesentlichen wurden gasförmige Zersetzungsprodd. erhalten. — Bei der Zers. von

390 g Ca-Formiat in einem großen Al-Schmelapp. wurden 15,2 g wenig Aceton enthaltender  $CH_3OH$  vom Kp. 65–67° u. 5,51 g Öl erhalten. Von diesem waren 2,56 g mit Wasserdampf flüchtig. Hellgelbes ziemlich dickfl. Öl von stechendem, terpenartigen Geruch, das konz.  $H_2SO_4$  dunkel färbt, D. < 1, 80,1% C, 9,0% H, J-Zahl 55,2. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil des Öls mit überhitztem Wasserdampf dest., gab 2,81 g dunkelbraunes Öl von erheblicher Viscosität (D. > 1, 73,7% C, 8,7% H, J-Zahl 31,4) u. 0,14 g schwarzen, glänzenden, spröden Dest.-Rückstand. (Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle 6. 330–54. 1921. Mülheim-Ruhr, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung. Sep. v. Vff.) TROPSCH.

Franz Fischer, Hans Tropsch und Albert Schellenberg, *Über den Zerfall von Barium-, Magnesium- und Lithiumformiat.* (Vgl. vorst. Ref.) Ba-Formiat (45,4 g) zers. sich im Al-Schmelapp. bei 350–375° unter starkem Schäumen. Der Rückstand enthielt etwas Kohle. Im Destillat waren 2,2 g  $CH_3OH$  (69% der Theorie) u. 0,1 g Öl vorhanden. Beim Zersetzen von Ba-Formiat mit überhitztem W.-Dampf wurde weniger C im Gas gefunden, das wss. Destillat enthielt *Formaldehyd* u. *Ameisensäure*. Entgegen den Angaben von BERTHELOT enthielt das Gas kein Methan u. keine ungesätt. KW-stoffe. — Mg-Formiat zersetzte sich bei 400–425° u. gab ein wss. Destillat. Im Rückstand u. Gas waren pro 1 Mol. Formiat 1,36 Atome C vorhanden. — Li-Formiat zersetzte sich bei 350° u. gab eine alkoh. Fl., jedoch kein Öl. Mit W. im Autoklaven auf 350° erhitzt, gab es außer *Carbonat* fast nur gasförmige Zersetzungsprodd. (Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 6. 355–59. 1921. Sep. v. Vff.) TROPSCH.

Alexander von Philippovich, *Die Formiatbildung aus Kohlenoxyd und Basen.* Literaturzusammenstellung. (Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 6. 360–65. 1921. Sep. v. Vff.) TROPSCH.

Franz Fischer und Alexander von Philippovich, *Über die Darstellung von Formiaten aus Kohlenoxyd und Basen in Gegenwart von Wasser.* Um die Formiatbildung mit verschiedenen Basen unter vergleichbaren Bedingungen zu untersuchen, wurden 100 ccm einer Normallsg. der betreffenden Base bezw. eine entsprechende Suspension mit 20 Atm. CO (88,7%ig.) in einem eisernen Schüttelautoklaven von 325 ccm Inhalt 1 Stde. auf 160° erhitzt. Es wurden in % der Theorie an Formiat gebildet: KOH 97,8, LiOH 91,7, NaOH 96,1, Ca(OH)<sub>2</sub> 92,3, Ba(OH)<sub>2</sub> 90,2, Sr(OH)<sub>2</sub> 84,8, NH<sub>3</sub> 15,3, ZnO geglüht 1,4, Zn(OH)<sub>2</sub> gefällt 3,5, Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 12,2, Mg(OH)<sub>2</sub> gefällt 4,4, Fe(OH)<sub>3</sub> 2,4, Anilin 0,2, Urteerbasen (Kp. 250–270°) 0,5, Pyridin 1,90, Piperidin 28,30. In allen Fällen enthielt die Reaktionslsg. Fe. Durch Verlängerung der Hei zdauer bei den schwachen Basen trat eine Steigerung der Formiat ausbeute ein. Die Geschwindigkeit der B. von NH<sub>3</sub>-Formiat bei 100° konnte durch Zusatz von Na-Formiat gesteigert werden. Aus einer 11,09-n. NH<sub>3</sub>-Lsg. wurde durch wiederholtes Aufpressen von CO bei 160–180° 31,6% Formiat erhalten, dabei trat anscheinend teilweise Hydrolyse ein. Durch Zusatz von CaCO<sub>3</sub> zur Neutralisation der frei werdenden Ameisensäure konnte die Formiat ausbeute gesteigert werden. — Hydrolysierbare Salze (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, CaS, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) bildeten beträchtliche Mengen Formiat, die flüchtigen Säuren fanden sich im Gas. Mit wasserfreiem Glycerin wurden geringe Mengen *Monoformin* gebildet. —  $\frac{1}{30}$  Mol. CaCO<sub>3</sub> u. BaCO<sub>3</sub> in 100 ccm W. gaben mit 20 Atm. CO 3 Stdn. auf 160° erhitzt 3,5% Formiat, MgCO<sub>3</sub> 1,1%. CaCO<sub>3</sub> gab bei 250° eine Höchstausbeute von 19,7% Formiat; unterhalb u. oberhalb dieser Temp. nahmen die Ausbeuten ab, während der H-Gehalt im Rk.-Gas mit steigender Temp. zunahm. Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gab geringere Formiat ausbeuten als CaCO<sub>3</sub>. — Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $\frac{1}{30}$  Mol in 100 ccm W.) gab bei 250° quantitativ Formiat, bei 300° nur noch 58,0%.  $\frac{1}{30}$  Mol. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit steigenden Mengen W. (1–14 ccm) u. 20 Atm. CO 3 Stdn. auf 250° erhitzt, gab eine Zunahme der Formiat ausbeute von 0,08 auf 61,9%. — Fe-Drehspäne gaben mit W. u. CO bei 160° ge-

ringe Mengen Formiat. Ebenso verhielten sich zahlreiche Metalloxyde bei 250°. — Aus einer n.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lsg. konnten bei 200° 46,6%  $\text{HCOONa}$  gebildet werden. Bei der Dest. der Lsg. ließ sich ohne Zusatz von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  der größte Teil der Ameisensäure abdest., aus dem Salzlückstand kann wieder Formiat gebildet werden. (Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 6. 366—81. 1921. Mülheim-Ruhr, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung; Sep. v. Vf.) TROPSCH.

Franz Fischer und Hans Tropsch, *Über die direkte Vereinigung von Kohlenoxyd mit Alkoholen*. Vf. haben gefunden, daß Methyl- u. Äthylalkohol mit CO unter Druck Ameisensäureester bildet. Der Umsatz ist jedoch nur gering. Durch Alkaliformiat wird die Esterb. katalyt. beschleunigt, indem sich das Formiat mit dem Alkohol unter Esterb. umsetzt u. das freiwerdende Alkali sofort unter Rückb. von Formiat reagiert. In gleicher Weise kann auch die von STAHLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 580; C. 1914. I. 1168) beobachtete B. von Ameisensäureestern aus CO u. Alkoholaten erklärt werden. Die Esterausbeuten werden günstiger bei sorgfältiger Trocknung von Alkohol u. Formiat. Die besten Ausbeuten (7,73 g Ester pro 100 g Methylalkohol) werden nach 3-std. Erhitzen auf 180° von 100 ccm Methylalkohol mit 10,0 g K-Formiat u. 60 Atm. CO in einem mit Cu ausgekleideten Autoklaven erhalten. Geringere Formiatmengen (2,5 g) gaben nur unwesentlich niedrigere Ausbeuten. In Autoklaven mit anderen Auskleidungen (Al, Ag) oder in Fe-Autoklaven allein waren die Ausbeuten schlechter. Bei Temp. über 200° nehmen die Ausbeuten wieder ab, ebenso bei niedrigeren Temp. als 180°. Die Vereinigung von CO mit Alkoholen mittels Alkaliformiaten als Katalysatoren ist als eine umkehrbare Rk. zu betrachten. Na-Formiat begünstigt auch die Zers. von Methylformiat. In der Wirksamkeit von verschiedenen Alkaliformiaten (K, Na, Li) für die Esterkatalyse zeigt sich kein erheblicher Unterschied. Durch Formiate organ. Basen (Piperidin) konnte nur geringe Methylformiatb. erzielt werden. Bei Verwendung von HCl u. CuCl als Kontakt wurde nur B. von  $\text{CH}_2\text{Cl}$  beobachtet. (Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 6. 382—90. 1921. Mülheim-Ruhr. Kaiser-WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung; Sep. v. Vf.) TROPSCH.

R. Lespieau,  *$\beta$ -Oxyglutar-,  $\beta$ -Bromglutar- und Glutaconsäurenitrile*. Ein Teil des Inhalts war bereits früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 754; C. 1923. III. 197) veröffentlicht. Zu ergänzen ist, daß Vf. beim Vers., das  $\beta$ -Oxyglutarsäuredinitril nach SIMPSON (LIEBIGS Ann. 133. 78) darzustellen, im Jahre 1911 in Gemeinschaft mit Levaillant ausschließlich wenig Glutaconsäure erhielt, die durch Überführung in Glutarsäure charakterisiert werden konnte. Es gelang Vf. nunmehr, aus den über 10 Jahre alten, noch pastigen Rückständen durch Extraktion mit Essigester auch noch geringe Mengen von Tricarbaldehydsäure zu fassen, deren Entstehung vielleicht durch Anlagerung von HCN an eine ungesätt. zweibas. Säure zu erklären ist. — Zur Darst. des Glutaconsäuredinitrils wird  $\beta$ -Oxyglutarsäurenitril mit dem gleichen Gewicht  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum von 10—15 mm zum Sieden erhitzt. Nunmehr dest. ohne weitere Wärmezufuhr eine milchige Fl. über u. zum Schluß bei weiterem Erhitzen weiße Krystalle, F. etwa 190°, die nicht weiter untersucht werden konnten. Durch Filtration, Dest. u. Krystallisation der milchigen Fl. wird Glutaconsäurenitril,  $\text{CN} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , gewonnen. Prismen, F. 31,5°.  $K_p$ , 129—130°. Greift die Haut stark an. Mit einer bei 27° schm. Probe konnte durch Überschmelzen bei 190° die Mol.-Refr. bestimmt werden. D. 1,0302,  $n_D$  1,469,  $M_D$  = 24,87 (ber. 24,53). — Die direkte Verseifung der Nitrile zu den Säuren führt nicht zum Ziel, da hierbei einerseits leicht W. austritt, andererseits die entstehenden Säuren leicht  $\text{CO}_2$  verlieren u. überdies eine Reihe von Nebenprodd. entstehen. Wurden jedoch je 25 g  $\beta$ -Oxyglutarsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , u. A. u. 16 ccm W. 10 Tage auf 90—100° erhitzt, so schied sich Ammonsulfat ab u. nach Zugabe von Eiswasser eine gelbrote amorphe M. Aus der Fl. konnte mit 50%<sub>ig</sub> Ausbeute der

$\beta$ -Oxyglutarester ausgeäthert werden.  $Kp_{16}$  150—153°.  $D_{20}^{23}$  1,10.  $n_D$  1,444.  $M_D$  = 49,20 (ber. 48,79). Die Verseifung dieses Esters lieferte  $\beta$ -Oxyglutarsäure,  $F. 95^\circ$ . — Halbnitril der  $\beta$ -Oxyglutarsäure. Das vom Vf. früher dargestellte Chlorid  $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , wurde bei 60—70° mit KCN behandelt; durch Ausäthern u. Dest. wurde das Nitril,  $CN \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , gewonnen,  $Kp_{10}$  155 bis 157°.  $D_{20}^{16}$  1,1257.  $n_D$  1,451.  $M_D$  = 37,55 (ber. 37,61). Mol.-Gew. 159 (ber. 157). Das Nitril wurde mit alkoh. KOH verseift u. im Vakuum eingedampft. Die Kristalle wurden abgedrückt u. aus absol. A. umkristallisiert. Die hieraus isolierte Säure war sirupös. Wird das Nitril mit HBr gesätt., in W. gel. u. mit  $K_2CO_3$  neutralisiert, so bildet sich ein Salz,  $F. 72^\circ$ , wahrscheinlich  $CN \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOK$ . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 725—33. 1923.) SIELISCH.

Leonce Bert, Über „Die Oxydation der Glucose durch gelbes Quecksilberoxyd und die Darstellung der Gluconsäure“. Entgegen der Behauptung von BLANCHETIÈRE (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 345; C. 1923. III. 1066), daß bei der Oxydation von Glucose mit  $HgO$  nach HEFFTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1049; C. 98. I. 783) nicht Mercurogluconat, sondern Gluconsäure entsteht, zeigt Vf., daß das verschiedene Ergebnis auf die Qualität des  $HgO$  zurückzuführen ist. Verwendet man frisch dargestelltes  $HgO$  u. erhitzt 20 g Glucose in 10%ig. Lsg. mit 80 g  $HgO$  etwa 8 Stdn., so erhält man, wie HEFFTER, Mercurogluconat in 60%ig. Ausbeute. Bei Verwendung von altem  $HgO$  dagegen verläuft die Rk. wie BLANCHETIÈRE angibt, u. man erhält Gluconsäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 733—34. 1923. Clermont-Ferrand, Inst. de Chimie.) SIELISCH.

Malcolm Dixon und Juda Hirsch Quastel, Eine neue Art von Reduktions-Oxydations-System. I. Cystein und Glutathion. (Vgl. DIXON u. TURNICLIFFE, Proc. Royal Soc. London, Serie B 94. 266; C. 1923. III. 610.) Die elektrometr. Verfolgung des Systems  $RSH \rightleftharpoons RSSR$ , welche Vf. zwischen Cystein u. Cystin, sowie zwischen Glutathion u. seinem Disulfid erstreben, war bisher allgemein daran gescheitert, daß hier, bei der gewöhnlichen Platin-Kalomel-Kette, das Potential sich fortwährend ändert. Dies ist bei der der Pt-Elektrode aber auch sonst der Fall; stabiles Potential wird nur in wirklichen reversiblen Oxydations-Reduktions-Systemen erreicht, andernfalls stört das Wirken des Pt als H-Elektrode, wodurch das Potential von der Beschaffenheit des Pt u. von der  $H^+$ - oder  $OH^-$ -Konz. der Lsg. u. deren Diffusion abhängig wird. Cystein ändert hieran nichts; das ihm entsprechende Potential stellt sich zunächst schnell ein, fällt dann aber wie sonst ab; Cystin ist ganz ohne Einfluß. — Besser ist eine Kombination der  $HgCl$ -Elektrode mit zwei gleichen Pt-Drähten, zwischen denen ein schwacher Polarisationsstrom ( $10^{-5}$  Amp.) fließt; jedoch ist auch diese nur in alkal. Lsg. zwischen 7,0 u. 9,5  $pH$  brauchbar. — Dagegen erreichen Vf. ihr Ziel mittels einer Gold-Kalomelkette: Elektrode reines Au  $25 \times 10 \times 0,5$  mm, in verschlossenem Gefäß, durch das  $N_2$ -Strom geleitet wird, u. das durch eine Salzbrücke mit der  $HgCl$ -Zelle verbunden ist. Im Gefäß zur Ablesung des Anfangswertes eine Pufferlsg., dann Einpipettieren der zu untersuchenden Lsg.

Gemessen wird zunächst die EK. bei konstantem  $pH$  (8,0) u. variablem Verhältnis der Konz. Cystein-Cystin; die Kurve zeigt keinen Wendepunkt wie bei reversiblen Oxydations-Reduktions-Systemen, sondern die EK. ist nur von der Konz. des Cysteins, nicht von der des Cystins abhängig. Die übrigen Messungen (Tabellen u. Diagramme siehe Original) zeigen, daß die EK. bei konstanter Konz. Cystein linear von  $pH$  abhängt, bei konstantem  $pH$  logarithm. von der Konz. Cystein bzw. Glutathion. Alle Messungen stimmen auf Gleichung (1), wo  $\pi$  die EK. bezogen auf n. H-Elektrode,  $\pi_0$  ein Konstante. Reversibler Rk.  $2CSH - 2e \rightleftharpoons CSSC + 2H^+$  entspräche Gleichung (2):

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{F} \log [H^+] - \frac{RT}{F} \log [CSH], \quad (1)$$

$$E = \frac{RT}{2F} \log K + \frac{RT}{F} \log [H^+] - \frac{RT}{F} \log \frac{CSH}{\sqrt{[CSCO]}}. \quad (2)$$

Die Gleichung (2) entspricht der gefundenen, wenn [CSCO] als konstant angenommen wird. Natürlich kann CSCO dann nicht Cystin bedeuten, sondern muß ein im übrigen noch nicht näher definierbares Zwischenprod. sein, welches in Lsgg. von Cystein, aus dem es reversibel entsteht, sich gleichsam in bestimmter Sättigungskonz. einstellt u. irreversibel in Cystin übergeht. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2943—53. 1923. Cambridge, Biochem. Lab.) ARNDT.

C. S. Hudson, *Beziehungen zwischen Rotationsgröße und Struktur in der Zuckergruppe. I. Halogenacyl- und Nitroacylderivate der Aldosen.* Bezeichnet man die Rotation des endständigen  $\alpha$ -C-Atom der  $\alpha$ -Pentacetylglucose mit  $+A_{Ac}$ , des entsprechenden Gliedes der  $\beta$ -Form mit  $-A_{Ac}$ , die den beiden gemeinsamen Reste der Kette mit  $B_{Glucose}$ , so ergibt sich für die  $\alpha$ -Form  $[M]_D = B_{Glucose} + A_{Ac}$ , für die  $\beta$ -Form  $[M]_D = B_{Glucose} - A_{Ac}$ , den Wert für  $B_{Glucose}$  erhält man hieraus als die Hälfte beider Summen. Aus der bekannten  $[M]_D$  von Bromacetylglucose erhält man durch Subtraktion den Wert  $A_{Br}$ , entsprechend lassen sich die Rotationswerte der übrigen Halogen- u. Nitroderiv. der Zucker in ihren endständigen  $\alpha$ -C-Atomen berechnen. Aus der im Original angeführten Tabelle ergibt sich, daß die Rotation des endständigen C-Atoms einer Halogen- oder Nitroacetylaldose für die verschiedenen Aldosen einen nahezu konstanten Wert hat, es wurden gefunden:  $A_{NO} = 37100$ ;  $A_F 9800$ ;  $A_{Cl} = 37800$ ;  $A_{Br} 59300$  u.  $A_J = 85400$ . Bezüglich der B-Werte der acetylierten Zucker muß auf die Tabelle des Originals verwiesen werden.

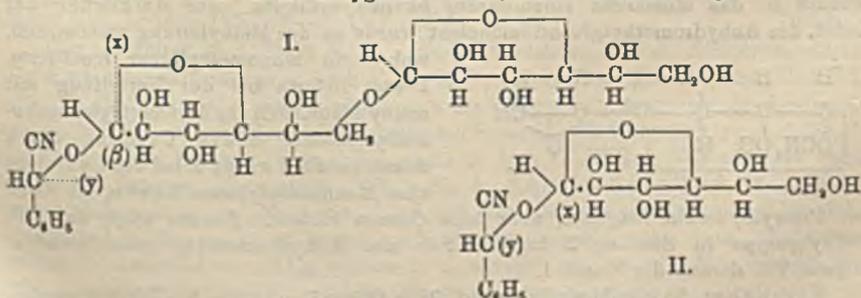
Die Bezeichnung der Halogen- u. Nitroacetylderiv. der Zucker als  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form muß auf Grund ihrer Rotation geändert werden. Chloracetylgalaktose mit  $[\alpha]_D = -78^\circ$  in Chlf. leitet sich vom Pentaacetat  $[\alpha]_D = -42^\circ$  ab. Der  $A_{Cl}$ -Wert für die Chlorverb. ergibt sich zu  $-32200$ , stimmt also mit dem oben genannten  $A_{Cl}$ -Wert bis auf das Vorzeichen überein. Dieses negative Zeichen erklärt Vf. dadurch, daß  $[M]_D$  der Chlorverb. nicht  $= B_{Galaktose} + A_{Cl}$ , sondern  $B_{Galaktose} - A_{Cl}$  entspricht, woraus folgen würde, daß diese Chloracetylgalaktose der entgegengesetzte Typ der Chloracetylgalaktose mit  $[\alpha]_D = +212^\circ$  u. positivem  $A_{Cl}$ -Wert ist. Die eine Verb. ist anzusehen als die  $\alpha$ -Form einer bestimmten Ringstruktur, die andere als  $\beta$ -Form einer zweiten Ringstruktur. Folgt man der früher vom Vf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 66; C. 1909. I. 643) aufgestellten Nomenklatur u. bezeichnet die stärker rechtsdrehende Form der  $d$ -Reihen als  $\alpha$ -Form, so muß die Chloracetylgalaktose mit negativem  $A_{Cl}$ -Wert als  $\beta$ -Form bezeichnet werden. Dementsprechend müssen folgende Zuckerderiv. als  $\alpha$ -Formen angesehen werden: (Werte in Klammern  $= [\alpha]_D$  in Chlf.): Fluoracetylderiv. von: Xylose (+ 67), Glucose (+ 90), Cellobiose (+ 30); Chloracetylderiv. von Xylose (+ 165), Glucose (+ 166), Mannose (+ 90), Lactose (+ 72), Maltose (+ 159), Cellobiose (+ 73); Bromacetylderiv. von: Xylose (+ 212), Glucose (+ 198), Cellobiose (+ 96), Lactose (+ 105); Jodacetylderiv. von: Glucose (+ 232), Cellobiose (+ 126); Nitroacetylderiv. von: Glucose (+ 149), Galaktose (+ 153), Maltose (+ 149) u. Bromacetyl-l-Rhamnose.

Nach den vorher erwähnten Grundsätzen lassen sich auch die  $A_{Br}$ -Werte anderer Zuckerderiv. berechnen. So wurde gefunden aus Bromtribenzoylglucodesose  $A_{Br} = +55100$ . Diese Verb. ist demnach die  $\alpha$ -Form, das aus ihr dargestellte Glucodesosid entspricht der  $\beta$ -Form. Aus Bromtriacetylitoluolsulfoglucose wurde berechnet  $A_{Br} = +67000$ , die Verb. entspricht der  $\alpha$ -Form, Acetat u. Methylglucosid der  $\beta$ -Form; aus Bromtetrabenzoylglucose wurde berechnet  $A_{Br} =$

+49800, die Verb. entspricht der  $\alpha$ -Form, das Methylglucosid der  $\beta$ -Form. — Aus *Triacetyl-1,2-dichlorglucose* (*Triacetylglucaldichlorid*):  $A_{Cl} = +29500$ ,  $\alpha$ -Form; *Acetat* u. *Methylglucosid* sind  $\beta$ -Derivv.; aus *1-Brom-2-salicyliden-3,5,6-triacetylglucosamin*:  $A_{Br} = +55000$  in  $CH_3OH$ ,  $\alpha$  Derivat; *Methylglucosid*,  $\beta$ -Deriv.; aus *Bromtriacetylglucosaminhydrobromid*,  $A_{Br} = 48100$ ,  $\alpha$ -Deriv. — Aus den ermittelten Werten lassen sich die Rotationen einiger unbekannter Halogenacetylderivv. berechnen:  $\beta$ -*Chloracetylglucose*,  $[\alpha]_D = (B_{Glucose} - A_{Cl}) : \text{Mol.-Gew.} = (20700 - 37800) : 366 = -47^\circ$ ;  $\beta$ -*Bromacetylglucose* =  $-94^\circ$ ; *1,6-Dibromtriacetylglucose*,  $[\alpha]_D = +169^\circ$  unter der Voraussetzung, daß ein  $\alpha$ -Deriv. vorliegt. — *Bromacetylgentiobiose*, berechnet:  $[\alpha]_D = +108^\circ$  (in Chlf.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 462—77. Washington, U. S. A., Department of Commerce.) HABERLAND.

C. S. Hudson, *Beziehungen zwischen Rotationsgröße und Struktur in der Zuckergruppe*. II. *Die Halogenacetylderivate einer Ketose (d-Fructose)*. (I vgl. vorst. Ref.) Nach der im vorst. Ref. geschilderten Methode wurden die Rotationswerte von Derivv. der *Fructose* errechnet. Die  $a$ -Werte werden in diesem Falle auf das C-Atom 2 bezogen. Ein Vergleich der Differenz  $[M]_D^{20}$  von  $\beta$ -d-Glucose u.  $\beta$ -d-Methylglucosid (9600) u. der Differenz  $[M]_D^{20}$   $\beta$ -d-Fructose u.  $\beta$ -d-Methylfructosid ergab einen fast genau übereinstimmenden Wert bei der Aldose u. Ketose; man kann, wie auch aus dem weiter unten Mitgeteilten zu schließen ist, daher  $A_{Me} = a_{Me}$  u.  $AOH = a_{OH}$  setzen. Substitution des H am  $\alpha$ -C-Atom 2 durch  $CH_2OH$  ändert die Rotation nicht. Aus den von BRAUNS (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1846; C. 1921. I. 73) dargestellten beiden *Chloracetylfructosen* ergibt sich rechnerisch für  $a_{Cl}$  der Wert +37800, der mit dem in voriger Mitteilung für  $A_{Cl}$  gefundenen gut übereinstimmt. Mit Rücksicht darauf, daß die Verb. mit  $[\alpha]_D^{20} = +45^\circ$  (in Chlf. stärker rechtsdrehend ist als die andere mit  $-161^\circ$ , bezeichnet Vf. die erste als  $\alpha$ -, die zweite als  $\beta$ -Form, umgekehrt wie BRAUNS (l. c.) angenommen hat. Auch die aus *Fluor-* u. *Bromacetylfructose* errechneten Werte  $a_F = 10500$  u.  $a_{Br} = 56500$  zeigen mit den aus Aldosen berechneten hinreichend gute Übereinstimmung. Aus  $\beta$ -*Tetraacetylmethylfructosid* ergibt sich  $a_{Me} = 24000$  ( $A_{Me} = 26900$ ). Unter der Annahme, daß auch  $a_{Ac} = A_{Ac}$  ist, errechnet Vf. für  $\alpha$ -*Fructosepentaacetat*  $[\alpha]_D^{20} = -5^\circ$  u. für die  $\beta$ -Verb.  $-103^\circ$  in Chlf.; die bekannten Pentaacetate haben jedoch  $[\alpha]_D^{20} = +34,7^\circ$  u.  $-121^\circ$  in Chlf., es ist unwahrscheinlich, daß die rechtsdrehende Verb. die  $\alpha$ -Form vorstellt, sie hat vielleicht eine andere Ringstruktur als die anderen Verbh., die linksdrehende Verb. ist vielleicht die  $\beta$ -Form, der gefundene u. errechnete Unterschied bedarf jedoch noch einer Erklärung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 477—83. Washington, U. S. A. Dept. of Commerce.) HABERLAND.

C. S. Hudson, *Beziehungen zwischen Rotationsgröße und Struktur in der Zuckergruppe*. III. *Die Biase des Amygdalins (Gentiobiose) und ihre Konfiguration*. (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. weist nach, daß die Biase des *Amygdalins Gentiobiose* sein muß. Bezeichnet man in der Amygdalinformel (I.) die Rotation des  $\gamma$ -C-Atoms mit



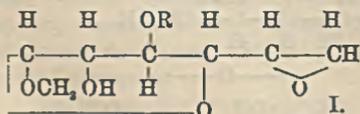
N, die des  $\alpha$ -C-Atoms mit A, die des übrig bleibenden Bioserestes mit X, so ist  $[M]_D$  für Amygdalin =  $N + A + X$ . Für *Neoamygdalin* (= d-Mandelsäurenitril- $\beta$ -gentiobiosid, vgl. TUTIN, Journ. Chem. Soc. London 95. 663; C. 1909. II. 30) ist  $[M]_D = -N + A + X$ , das Gemisch beider, *Isoamygdalin*, entspricht der Hälfte dieser Werte, also  $[M]_D = A - X = -23100$ . Bezeichnet man andererseits in dem von FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1508 [1895]) dargestellten *l-Mandelsäurenitril- $\beta$ -glucosid* (II.) die Rotation des  $\gamma$ -C-Atoms mit N', die von  $\alpha$  mit A, die des Glucoserestes mit B, so ergibt sich für diese Verb.  $[M]_D = N' + A + B$ , entsprechend für *Sambunigrin*  $[M]_D = -N' + A + B$  u. für das Gemisch beider (*Prulaurasin*)  $[M]_D = A + B = -15300$ . Der Wert B ergibt sich aus früheren Arbeiten des Vfs. zu  $+11900$ , demnach  $A = -27200$  u.  $X = 4100$  als  $[M]_D$  für den Amygdalinbioserest. Da dieser Zucker in einer  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form existieren muß, berechnen sich die Drehwerte der beiden Formen, indem man den Rotationswert des  $\alpha$ -Endkohlenstoffatoms der Aldosen (8500) zu diesem Wert addiert oder ihn subtrahiert, demnach  $\alpha$ -Form der Biose  $[M]_D^{20} = 12600$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +37^\circ$  u.  $\beta$ -Form:  $[M]_D^{20} = -4400$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -13^\circ$ . Von allen in Betracht kommenden Zuckerarten kommt dem Wert  $-13^\circ$   $\beta$ -Gentiobiose ( $-11^\circ$ ) am nächsten, infolgedessen ist Amygdalin als *l-Mandelsäurenitril- $\beta$ -gentiobiosid* anzusprechen. Da *Maltose* ebenfalls eine 1,6-C-Bindung hat wie Gentiobiose, muß erstere als *1,6- $\alpha$ -Glucosidoglucose*, letztere als *1,6- $\beta$ -Glucosidoglucose* aufgefaßt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 483-89. Washington, Dept. of Commerce.)

HABERLAND.

Edmund Knecht und Frank Peherdy Thompson, *Ein quantitatives Studium der Reaktion zwischen Glucose und Phenylhydrazin*. Unverändertes Phenylhydrazin wurde nach STRACHE (Monatshefte f. Chemie 13. 299 [1892]) durch Kochen mit Fehlingscher Lsg. u. Messung des entwickelten N<sub>2</sub> bestimmt, das entstandene NH<sub>2</sub> in üblicher Weise. Ausbeute an *Phenyllosazon* 51%. Ein Teil der Glucose bleibt als *Phenylhydrason* in Lsg. Verdopplung der Konz. des Phenylhydrazins setzt die Ausbeute an Osazon um ca. 10% herab, Zusatz von Anilin- u. NH<sub>4</sub>-Acetat erhöhen sie. Von entscheidendem Einfluß ist die Konz. an *Essigsäure*. Maximalausbeute an Osazon 84% bei einer Konz. von 20 g Eg. auf 100 ccm Reaktionsfl. Bei höheren Essigsäurekonz. nimmt die Ausbeute infolge Verharzung wieder ab. Das gleiche gilt auch für die Rk. zwischen Glucose u. *p-Nitrophenylhydrazin*, jedoch sind die Ausbeuten höher (unter n. Bedingungen ca. 67%). (Journ. Chem. Soc. London 125. 222-26. Manchester, Univ.)

OHLE.

James Colquhoun Irvine und Helen Simpson Gilchrist, *Ein synthetisches Fett, einen Methylglucosidrest enthaltend*. Bei der Einw. von Na-Äthylat auf ein Gemisch von  $\alpha$ -Methylglucosid u. Olivenöl in der Wärme wird dieses zunächst in Glycerin u. Ölsäure gespalten, worauf (bei 140°) 1 Mol. derselben in 1 Mol. Methylglucosid eintritt. Bei höherer Temp. (220°) geht dieses  $\alpha$ -Methylglucosidmonoleat unter Abspaltung von W. in eine Anhydroverb. über. Verss., ein weiteres Mol. Ölsäure in das Monooleat einzuführen, blieben erfolglos. Zur Aufklärung der Konst. des Anhydromethylglucosidmonoleat wurde es der Methylierung unterworfen, wobei ein Monomethyläther resultierte.



Dieser lieferte bei der Verseifung mit methylalkoh. HCl ein *Monomethylanhydro-methylglucosid*, dessen Oxydring durch Alkali geöffnet wurde u. bei der Hydrolyse eine *Monomethylglucose* lieferte, die zwar

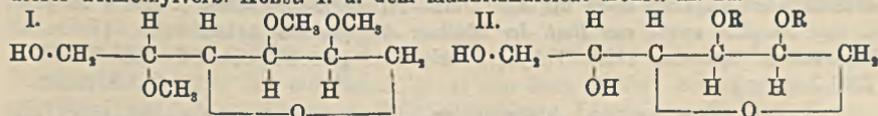
mit Phenylhydrazin reagierte, aber kein Osazon bildete. Daraus folgt, daß die Methylgruppe in Stellung 2 haftet. Für das Anhydromethylglucosidmonoleat folgern Vff. daraus die Konst. I.

Versuche: 28 g  $\alpha$ -Methylglucosid, 38 g Olivenöl u. 1,5 g Na-Äthylat werden

bei 10–12 mm langsam auf 220° erhitzt. Nach Abkühlen u. Ansäuern mit Essigsäure Glycerin mit Dampf abdest. u. Rückstand mit Ä. extrahiert. Dieser hinterläßt beim Verdampfen *Anhydromethylglucosidmonooleat*,  $C_{26}H_{44}O_6$ , sehr viscoses goldgelbes Öl,  $[\alpha]_D^{15} = +33,29^\circ$  (Essigester;  $c = 1,2320$ ),  $= +38,22^\circ$  ( $CHCl_3$ ,  $c = 1,4128$ ). Bei der Dest. im Hochvakuum Zers. — *Monomethylanhydromethylglucosidmonooleat*,  $C_{26}H_{44}O_6$ , durch Methylierung mit  $CH_3J$  (4 Mol.) u.  $Ag_2O$  gelbes bewegliches Öl. — *Monomethylanhydromethylglucosid*,  $C_6H_{14}O_5$ , durch Verseifung des Oleats mit sd. 0,5%ig. methylalkoh. HCl während 80 Stdn. u. Abtrennung des Methyloleats durch Behandlung des Gemisches mit Ä., wobei das Glucosid ungel. bleibt. Reinigung durch Extraktion mit sd. Aceton, Eindampfen u. Extraktion des Rückstandes mit sd. Essigester. Das Prod. reagierte noch sauer. Daraus mit sd. Baryt-W. *Monomethylmethylglucosid*,  $C_6H_{16}O_5$ , viscoser neutraler Sirup. — *Dimethylanhydromethylglucosid*,  $C_6H_{16}O_5$ , aus der Monomethylverb. mit  $CH_3J$  u.  $Ag_2O$ , leicht beweglicher Sirup vom  $Kp_{0,2}$  115–120°,  $n_D = 1,4419$ . — Die Hydrolyse von Monomethylmethylglucosid mit 5%ig. wss. HCl bei 100° während 150 Min. ( $\alpha = +4,68^\circ \rightarrow +2,95^\circ$  für  $c = 5$ ;  $l = 1$ ) führt zu einer nicht krystallisierbaren *Methylglucose*, die mit Phenylhydrazin reagiert, aber kein Osazon liefert. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1–10.)

OHLE.

James Colquhoun Irvine und Helen Simpson Gilchrist, *Die Kondensation von Mannit mit Olivenöl*. (Vgl. vorst. Ref.) Mannit reagiert mit Olivenöl in Ggw. von Na-Äthylat in analoger Weise wie  $\alpha$ -Methylglucosid, jedoch treten 2 Oleinsäurereste in den Alkohol ein. Als Hauptprod. entsteht ein *Manitandioleat*, in Spuren *Isomannid*, aber kein *Isomanniddioleat*. Bei der Methylierung wurde ein *Monomethylmannitandioleat* gewonnen, das mit alkoh. HCl in ein *Monomethylmannitan* u. weiterhin in ein *Trimethylmannitan* übergeführt wurde. Vf. schließen daraus, daß eine der endständigen HO-Gruppen intakt geblieben ist. Vf. schreiben dieser Trimethylverb. Konst. I. u. dem Mannitandioleat Konst. II. zu.



Versuche. *Mannitandioleat*,  $C_{22}H_{40}O_7$ , hellgelbes, sehr viscoses Öl, das bei gewöhnlicher Temp. zu einer festen, amorphen M. erstarrt. Es enthält noch geringe Mengen Mannit. — *Monomethylmannitandioleat*,  $C_{42}H_{78}O_7$ , Sirup, beim Erhitzen unter 10 mm Druck gehen zwischen 100 u. 160° einige Öltropfen über, augenscheinlich *Monomethylisomannid*,  $C_7H_{12}O_4$ , der als Verunreinigung dem Dioleat beigemischt war. Bei der Hydrolyse mit 0,5%ig. alkoh. HCl entsteht neben *Äthyleoleat*,  $C_{20}H_{38}O_2$ , Öl vom  $Kp_{0,02}$  125–130°,  $n_D = 1,4544$ , *Monomethylmannitan*,  $C_7H_{14}O_5$ , unl. in k. Ä., Reinigung mit Aceton u. Essigester. — *Trimethylmannitan*,  $C_6H_{16}O_5$ , leichtbeweglicher Sirup vom  $Kp_{0,18}$  115–120°,  $n_D = 1,4518$ . (Journ. Chem. Soc. London 125. 10–15. Univ. of St. Andrews.)

OHLE.

Hans Fischer und Fritz Kögl, *Einige Umsetzungen der Acetobrommaltose*. Die Acetobrommaltose wurde nach E. u. H. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2521; C. 1910. II. 1456) dargestellt u. gab als Rohprod. gut stimmende Analysenzahlen,  $[\alpha]_D$  bei verschiedenen Präparaten auch gut übereinstimmend, rund  $+171,5^\circ$ . Bei Darst. nach KARRER (Helv. chim. Acta 4. 169; C. 1921. I. 891) scheinen noch sekundäre Prozesse einzutreten. Wird die k. Lsg. in Eg. mit sd. W. versetzt (zweckmäßig mit so viel Na-Acetat, daß die Lsg. durch abgespaltenen HBr nicht kongosauer wird), so krystallisiert nach Erkalten relativ sehr reine *Heptacetylmaltose* in Ausbeute von 61%, weitere 10% weniger rein aus der Mutterlauge; für  $[\alpha]_D$  wurden jetzt ungefähr gleiche Werte wie von KARRER (l. c.) gefunden, in

Acetylentetrachlorid nach 48 Stdn. bei  $10^{\circ} = +103,01^{\circ}$ . Die Verb. bildet sich auch schon bei Selbstzers. der Acetobrommaltose (Eindunsten der Lsg. in Chlf. an Luft). — *Heptacetylbenzylmaltosid*,  $C_{21}H_{41}O_{18}$ , durch Schütteln von amorpher Acetobrommaltose u.  $C_6H_5 \cdot CH_2(OH)$  in absol. Ä. mit  $Ag_2CO_3$ , Prismen (aus A. + W.), F. nach Sintern  $125^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{16,5} = 27,64 - 27,76^{\circ}$  (in Acetylentetrachlorid), ll. in Essigester, Bzl., Chlf., Aceton, weniger l. in Ä. u. k. A. Reduziert alkal. Cu-Lsg. nicht. — *Benzylmaltosid*,  $C_{19}H_{39}O_{11}$ , aus dem vorigen mit methylalkoh.  $NH_3$ , Nadeln (aus viel Essigester), bittersüßlich mit intensiv bitterem Nachgeschmack, F.  $147 - 148^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{17} = +47,64^{\circ}$  (in W.), ll. in W.,  $CH_3 \cdot OH$  u. A., swl. in absol. Ä., Chlf., Aceton u. PAe., zwl. in Essigester. Löst  $Cu(OH)_2$ , die Lsg. scheidet bei Kochen kein  $Cu_2O$  ab. — *Heptaacetyläthylmaltosid*,  $C_{28}H_{51}O_{18}$ , Prismen (aus A.), F.  $132^{\circ}$  [nach FÖRG (Monatshefte f. Chemie 23. 49; C. 1902. I. 861)  $121 - 123^{\circ}$ ],  $[\alpha]_D^{14} = +48,93^{\circ}$  (in Acetylentetrachlorid), in Löslichkeit u. Eigenschaften ähnlich der Benzylverb. — *Äthylmaltosid*,  $C_{14}H_{28}O_{11}$ , Krystalle (aus  $CH_3 \cdot OH$  + Essigester), F.  $168 - 169^{\circ}$ , Geschmack erst süß, dann indifferent, Löslichkeit ähnlich wie von Benzylmaltosid. — *Heptaacetylmethylmaltosid*,  $C_{37}H_{73}O_{18}$ , F.  $129^{\circ}$ . — *Hexacetylmaltal*,  $C_{24}H_{48}O_{15}$  (vgl. BERGMANN, LIEBIGS Ann. 434. 109; C. 1924. I. 641), aus 12 g amorpher Acetobromglucose mit 120 ccm  $50\%$ ig. Essigsäure u. 24 g Zn-Staub bei  $10^{\circ}$ . Wenn der zuerst erhaltene Sirup (nach wiederholtem Anreiben mit A.) einmal erstarrt ist, kristallisiert die Verb. aus A. leicht in derben Prismen, F.  $134^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{17} = +64,36^{\circ}$  (in Acetylentetrachlorid), ll. in Chlf., Aceton, Essigester, h.  $CH_3 \cdot OH$  u. A. Reduziert Cu-Lsg. nicht. Addiert Br. Gibt bei Verkochen mit W. unter Abspaltung von Essigsäure eine Verb.  $C_{31}H_{53}O_{14}$  vom F.  $123^{\circ}$ , aus der durch Acetylierung mit  $(C_2H_5O)_2O$  in Pyridin ein *Acetylderiv.* vom F.  $113 - 114^{\circ}$  entsteht. (LIEBIGS Ann. 436. 219—28. München, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

Ken Harada, *Über die Spaltung der Stärke durch Amylase*. I. Die Mitteilung enthält nur Angaben über die zur Darst. reinen *Amylopektins* u. reiner *Amylose* u. von *Amylase* sowie zur *Best. der Maltose* eingehaltene Arbeitsweise. (Journ. of biochem. 3. 149—67. 1923. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 22. 456—57. 1924. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Burckhardt Helferich und Hans Koester, *Äther des Triphenylcarbinols mit Cellulose und Stärke*. Die Darst. dieser Äther gelingt nach der früher (vgl. HELFERICH, SPEIDEL u. TOELDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 766; C. 1923. I. 1166) beschriebenen Methode mittels  $Cl \cdot C(C_6H_5)_3$  in Pyridin. Bei den Verb. kommt auf 1-Glucosemol. eine verätherte OH-Gruppe. Gegen Säuren sind die Äther sehr empfindlich, bei ihrer Anwesenheit wird anscheinend die unveränderte Ausgangssubstanz zurückgewonnen. — *Triphenylmethylcellulose*,  $C_{33}H_{54}O_6$ , zur Darst. wird am besten aus Xanthogenatlg. umgefällte Cellulose benutzt (1 Tl.) u. mit 6 Teilen  $Cl \cdot C(C_6H_5)_3$  + 14 Teilen wasserfreiem Pyridin bis zur klaren Lsg. in sd. Wasserbad erhitzt; danach Eingießen in  $80^{\circ}$  w. W., Waschen mit W. u. A., Kochen mit A. zur Entfernung von  $ClC(C_6H_5)_3$ ; Lsg. in Pyridin in A. eingetroppt: schwach rosa gefärbtes Pulver, kolloidal l. in Pyridin, Chlf. u. Bromoform; Aufquellen in Äthylenbromid,  $CS_2$ , Acetylentetrachlorid,  $C_6H_5COOC_2H_5$  u. Essigsäureanhydrid; unl. in anderen Mitteln, F. ca.  $260^{\circ}$  (Zers.); Lsg. in Pyridin zeigt nach mehrmonatigem Stehen deutlich Linksdrehung. Wird Chlf.-Lsg. mit HCl gesätt. Chlf. versetzt, so fällt *Cellulose* aus, im Filtrat ist *Triphenylchlormethan* vorhanden. — *Chlortriphenylmethylcellulose*,  $C_{33}H_{53}O_6Cl$ . — *Monoacetyltriphenylmethylcellulose*,  $C_{37}H_{56}O_6$ , u. *Chloracetylverb.*,  $C_{37}H_{55}O_6Cl$ , sind in Pyridin weniger l. als der Triphenylmethyläther. — *Triphenylmethylstärke*,  $C_{36}H_{54}O_6$ , aus Reisstärke; gibt ebenfalls eine Monochloracetylverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 587—91. Berlin, Kaiser WILHELM-Inst. f. Farbstoffchem.; Frankfurt a. M., Univ.) HABEBLAND.

James Colquhoun Irvine und Edmund Langley Hirst, *Die Konstitution der Polysaccharide*. VII. *Espartocellulose*. (VI. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 518; C. 1923. III. 1603.) Die in üblicher Weise zubereitete, für die Papierfabrikation verwendete Espartocellulose enthält noch ein Pentosan (ca. 18,5%), welches durch längere Digestion mit NaOH entfernt werden kann. Die Acetylierung macht wegen der schweren Angreifbarkeit des Materials Schwierigkeiten. 14 g lufttrockene Espartocellulose werden in 60 ccm Eg. eingetragen, dann 30 Sekunden trockenes Cl<sub>2</sub> eingeleitet, 60 ccm Acetanhydrid hinzugefügt, nach lebhaftem Rühren 1 Min. SO<sub>2</sub> eingeleitet, mehrere Stdn. gerührt, zuletzt unter Erwärmen auf 40°; nach 2 Stdn. ist die Espartocellulose gelatinisiert, nach 24 Stdn. gelöst. Die Zus. des gewonnenen Espartocelluloseacetats entspricht dem Acetylierungsprod. einer Mischung von 82% der reinen Cellulosekomponente u. 18% Pentosan. Sie hat ein zarteres Gefüge u. ist gegen hohe Temp. empfindlicher als das Acetat der gew. Baumwollcellulose. Zers. von 120° an. L. in Chlf., Aceton, unl. in A.  $[\alpha]_D = \text{ca. } -20^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,2$ ). Bei der Hydrolyse mit 1,5%ig. methylalkoh. HCl bei 130° 120 Stdn. entsteht unter teilweiser Zerstörung des Pentosankomplexes eine Mischung von *Methylglucosiden* u. *Methylxylosiden* vom F. 105–50°,  $[\alpha]_D = +90^\circ$  (CH<sub>3</sub>OH;  $c = 1,2$ ). Aus A.  $\alpha$ -Methylglucosid. Bei der Spaltung des Glucosidgemisches mit 3%ig. wss. HCl entspricht die Enddrehung  $[\alpha]_D = 45,6^\circ$  einer Mischung von 84% Glucose u. 16% Xylose. Die Ergebnisse wurden durch Vers. mit künstlichen Gemischen von Xylose u. Glucose kontrolliert. — Die von dem Pentosan befreite Espartocellulose konnte in üblicher Weise in *Cellubioseoctacetat*, bezw. über die Trimethylverb. in *2,3,6 Trimethylglucose* übergeführt werden. Die alkal. Extrakte der rohen Espartocellulose geben bei 50° mit dem gleichen Vol. 90%ig. A. gefällt, einen flockigen Nhd., der nach der Reinigung u. Trocknung eine harte, hornige M. bildet, 3–4% Asche u. auf Grund der Furfurolausbeute 91% *Xylan* enthält. Er lieferte bei der Hydrolyse *Xylose*, Ausbeute 35–40%. (Journ. Chem. Soc. London 125. 15–25. St. Andrews, Univ.)

OHELE.

Emil Heuser und Wilhelm Ackermann, *Über die Acetylierung des Lignins*. Aus Fichtenholzmehl, das mit Bzl.-A. (1:1) von Harz u. Fett befreit u. bei 105° getrocknet war, durch überkonz. HCl gewonnenes Lignin wurde nach 5 verschiedenen Methoden acetyliert. Sowohl mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin als mit Acetylchlorid wurden Höchstwerte an Essigsäure erhalten, im Mittel 32,52%. Mit HNO<sub>3</sub> u. Essigsäureanhydrid war die Reaktionszeit am kürzesten. Acetylieren mit Essigsäureanhydrid allein erfordert längere Zeit als in Ggw. von Pyridin. Zusatz von Na-Acetat erwies sich als nicht günstig. Bei Berechnung der OH-Gruppen in dem von den Vf. verwendeten Lignin ist zu beachten, daß bei der Herst. des Lignins sowohl alles CH<sub>3</sub>CO, welches das noch im Holz befindliche Lignin aufweist, als auch ein Teil des ursprünglich vorhandenen CH<sub>3</sub>O abgespalten wird. Demgemäß weist das isolierte Lignin einen höheren OH-Gehalt auf als das noch im Holz befindliche. Der OH-Wert kann daher nur geschätzt werden, wahrscheinlich sind es 3OH. Die durch Acetylieren erhaltenen Ligninester sind hellgefärbte Körper, die in W. u. indifferenten Lösungsm. unl. sind u. beim Erhitzen mit verd. Säuren oder Basen Essigsäure abspalten. (Cellulosechemie 5. 13–21. Beilage zu Papierfabr. 22. Darmstadt.)

SÜVERN.

E. Hägglund, *Zur Kenntnis des Salzsäurelignins (nach Verss. von C. I. Malm)*. (Vgl. auch S. 758) Durch 15 Min. langes Schütteln des extrahierten Harzes bei 0° mit HCl der D. 1,225–1,230 (entsprechend 45%) u. Filtration durch Quarzsand ist die Ausbeute an Lignin bei Fichten- sowie Kiefernholz 28,5%. So hergestelltes Lignin 10 Stdn. mit hochkonz. HCl behandelt, zeigte keine nachweisbaren Mengen von Kohlenhydraten mehr. Durch Hydrolyse mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird *Arabinose* abgespalten. Lignin enthält keine furfurolabspaltenden Atomgruppen; vielmehr bindet

nach Ansicht des Vf. Lignin von Fichte oder Kiefer Pentosen so stark, daß von einer chem. Bindung gesprochen werden kann, zumal das Verhältnis von Lignin u. Kohlenhydrat eine konstante Größe ist. Die Kupferzahl des kohlenhydratfreien Lignins ist 25,92. Bei der Alkalischmelze fand Vf. *Protocatechusäure* bezw. *Brenzcatechin* u. *Arbinsäure*, während Oxal- u. Essigsäure nicht nachgewiesen werden konnten. Die Elementarzus. des Lignin ergab sich zu  $C_{18}H_{14}O_6(OCH_3)_2$ . Die Hydrolyse der Ligninkohlenhydratverb. ist mit einer Freilegung von Carbonylgruppen verbunden. Der Methoxylgehalt wurde zu 14,68% bestimmt. Da auf 1 Mol Arabinose 4 Mol Lignin kommen (Mol.-Gew. des Lignin zu 800 angenommen, 4,5% Arabinose), so liegt es nahe, eine Analogie mit den hydrolysierbaren zuckerhalt. Gerbstoffen anzunehmen. (Cellulosechemie 4. 73—77. 1923. Beilage zum Papierfabrikant. Abo. Holzchem. Inst.)

RASZFELD.

E. Heuser, *Über den Pentosengehalt des Lignins*. (Vgl. Papierfabr. Beibl. 4. 49; C. 1923. III. 1150.) Vf. teilt die Ansicht von HÄGGLUND (vgl. vorst. Ref.), daß die Pentosane mit dem Lignin chemisch verbunden sind, nicht, sondern hält die Pentosane für schwer zu entfernende Verunreinigungen. Auch die KÜRSCHNERsche Arbeit (Über Naturprodukte, STEINKOPF, Dresden 1923) ändert an der Ansicht des Vf. nichts. (Cellulosechemie 4. 77—78. 1923. Beibl. zum Papierfabrikant. Darmstadt.)

RASZFELD.

Erik Hägglund, *Der Pentosengehalt des Lignins*. Gegenüber HEUSER (vgl. vorst. Ref.) bleibt Vf. bei der Ansicht, daß das Lignin mit Kohlenhydraten (Pentosan) in chem. Bindung steht. (Cellulosechemie 4. 84—85. 1923. Beilage zu Papierfabr. Åbo.)

SÜVERN.

Emil Heuser, *Bemerkung zu Erik Hägglund, Der Pentosengehalt des Lignins* (vgl. vorst. Ref.). Wenn HÄGGLUND meint, daß die Bindungsart zwischen Lignin u. einem Pentosanrest chem. Natur ist, etwa wie der Aschegehalt einer Cellulose oder Hydrocellulose auf eine chem., hier salzartige Bindung von NaOH o. dgl. an diese Stoffe zurückgeführt werden kann, so liegt das im Bereich der Möglichkeit. (Cellulosechemie 4. 85. Beilage zu Papierfabr. Darmstadt.)

SÜVERN.

G. B. L. Smith, F. Wilcoxon und A. W. Browne, *Asidodithiocarbonsäure*. I. *Bildung, Darstellung und Eigenschaften*. Mit mikroskop. Unters. von C. W. Mason. Wss. Lsg. von  $HN_3$  geben beim Schütteln oder beim Stehen mit  $CS_2$  bei Zimmertemp. (einige Stdn.) Lsgg., in welchen sich Asidodithiocarbonsäure ( $HN_3 + CS_2 = HSCSN_3$ ) nachweisen läßt. Aus ziemlich konz. wss. Lsgg. scheiden verd.  $HNO_3$  oder  $H_2SO_4$  (1 : 6) die freie *Asidodithiocarbonsäure* ab. Zur Darst. der Säure bringt man 6 g  $NaN_3$  in wenig W. mit 6 ccm  $CS_2$  bei 40° zur Rk. (48 Stdn.); die Lsg. behandelt man unter starker Kühlung mit konz. HCl. Die Asidodithiocarbonsäure stellt eine weiße oder leicht gelbliche, feste M. dar. Man bewahrt sie im Vakuum-exsiccator über  $P_2O_5$  vor Licht geschützt u. bei einer Temp. unter 10° auf. Sie ist ziemlich ll. in W., sehr viel leichter in A.,  $CH_3OH$ , Ä., Bzl.,  $CS_2$ , u. Eg. Sie ist fast so stark wie HCl. Durch Oxydationsmittel wird sie leicht in *Asidocarbonydisulfid*, ( $SCSN_3$ ), übergeführt. Die unl. Schwermetallsalze (Hg, Ag, Pb u. Ca) sind in trockenem Zustand höchst explosiv. Die freie Säure löst frisch gefälltes  $Fe(OH)_3$  nur schwierig. Sie kristallisiert im monoklinen System. In fester Form ist sie gegen Schlag u. Hitze empfindlich. Bei gewöhnlicher Temp. zers. sie sich spontan mit einer Geschwindigkeit, die für monomolekulare Rkk. charakterist. sind. Diese Zers. ( $HSCSN_3 = HSCN + S + N_3$ ) der trockenen Säure wird beschleunigt durch ein entstehendes Zwischenprod. oder durch die gebildete HSCN. Das Endprod. ist eine orangegelbe feste M., die wahrscheinlich aus polymerisierter HSCN u. freiem S besteht. Sie ist etwas l. in h., unl. in k. W., ll. in Lsgg. der Alkalien, wl. in A., Eg. u. Aceton. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2604—13. 1923. Ithaca [N. Y.]

SONN.



Behandeln von Methylcyclopropendicarbonsäure mit Br u. W. gewonnen u. als Oxalobrombuttersäure u. deren Lacton abgesprochen hatte, für die er aber jetzt die Auffassung von GOSS, INGOLD u. THORPE annimmt (IX. u. X.). Das Kern-H der Ester der Methylcyclopropendicarbonsäuren ist nicht oder sehr schwer durch Alkyl ersetzbar, auch gelingt Kondensation der Ester mit  $C_6H_5 \cdot CHO$  nicht.

*3-Methylcyclopropen-1,2-dicarbonsäure, F. 200°.* Die Ausbeute nach dem Verf. des Vfs. läßt sich auf 75% der Theorie steigern, wenn man nach der alkal. Spaltung des Bromisodehydracetsäureesters mit überschüssiger  $H_2SO_4$  ansäuert, 10-mal ausäthert, die wss. Lsg. nach Abstumpfen mit Na-Acetat auf  $\frac{1}{4}$  Vol. eindampft, wieder ansäuert u. noch mehrmals ausäthert.  $NaC_6H_5O_4$ ;  $Ag_2C_6H_4O_4$ , voluminöser, recht lichtbeständiger Nd., bei gelindem Erwärmen lebhaft verpuffend. *Harnstoffsalz*,  $C_7H_8O_4N_2$ , F. 215°, l. in W. u. h. A. *Phenylhydrazinsalz*,  $C_{18}H_{22}O_4N_4$ , Kristalle (aus A.), F. 138. — Die Spaltung der Säure erfolgt über die sauren *Chininsalze*; das erst auskristallisierende d-Salz, seidige Nadeln, hat F. 157°. Als höchste Werte von  $[\alpha]_D$  wurden erhalten +265,66° u. -156°. — *Dimethylester*, Nadeln (aus Lg.), F. 32°, Kp.<sub>10</sub> 122°. — *Diäthylester*, F. 38°, Kp.<sub>15</sub> 135°. — *Dianilid*,  $C_{18}H_{16}O_4N_2$ , F. 246°. — *3-Methylcyclopropen-1,2-dicarbonsäure, F. 189°.* Bei Spaltung mit Chinin (d-Salz schwerer l.) höchste Werte für  $[\alpha]_D$  = +179,8° u. -118°, mit Brucin (*saures Brucinsalz* hat F. 156°, l-Salz schwerer l.) +57,37° u. -115,44°. Die Säure wird durch  $C_2H_5OCl$  anscheinend in ein gemischtes Anhydrid mit Essigsäure,  $C_6H_8O_6$  oder  $C_{10}H_{14}O_6$ , übergeführt. — *Dimethylester*, F. 30,5°, Kp.<sub>10</sub> 116°. — *Diäthylester*, F. 36–37°, Kp.<sub>15</sub> 125°. — *3-Methyl-2,3-dibromcyclopropen-1,2-dicarbonsäure* a) aus Säure vom F. 200°, F. 244°, *Dimethylester*, F. 77°, *Diäthylester*, Kp.<sub>15</sub> 183–184°. — b) aus Säure vom F. 189°, F. 232°, *Dimethylester*, F. 72°, *Diäthylester*, Kp.<sub>15</sub> 177°. — *Lacton der 3-Methyl-3-oxo-2-bromcyclopropen-1,3-dicarbonsäure* (X.). Gibt bei Oxydation mit  $KMnO_4$  eine *dreibas. Säure*,  $C_6H_8O_4Br$ , F. 225°, *Dimethylester*, F. 76°. — *Methylester*,  $C_7H_8O_4Br$ , F. 98°, Kp.<sub>15</sub> 166°. — *Methylcyclopropandicarbonsäuren*,  $C_6H_8O_4$  (VI.—VII.). a) *Säure vom F. 147°*, l. in W., A., Ä., Eg., h. Toluol, unl. in Essigester, Chlf., Bzl., Lg.,  $CCl_4$ . Gibt kein Anhydrid. *Ag-Salz*, lichtbeständiger Nd., *Ba-Salz*, ll. in W., kristallisiert wasserfrei. l. sind ferner *Mg-, Cd-, Zn-, Bi- u. Mn<sup>II</sup>-Salz*; Fällungen entstehen mit Pb-Acetat, Cu-Salzen (blau, gelatinös, l. in  $NH_3$ ),  $FeSO_4$  (rötlichbraun),  $FeCl_3$  (erst bei Erwärmen Trübung, dann mit Spur  $HNO_3$  roter Nd., in Essigsäure unter Entfärbung l.)  $SnCl_2$  (im Überschuß l.). *Dimethylester*, ölig, Kp. 203,5–209°, Kp.<sub>14</sub> 100°. — b) *Säure vom F. 108°* (unrein 94°), l. in h. Bzl., dest. unter 20 mm Druck bei 163° als Anhydrid. — c) *Säure vom F. 138–140°*, l. in Essigester, A., h. W., unl. in Lg., Bzl., Toluol, Xylol u. Ä. *Dimethylester*, fest, F. 62°. (LIEBIGS Ann. 436. 125–53. Kiel, Univ.)

SPIEGEL.

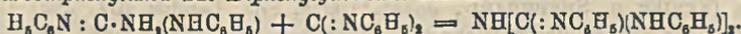
C. W. A. Lely, *Benzol ein Tetraeder*. Vf. verteidigt seine Benzoltheorie der synchronen Rotation (Chem. Weekblad 20. 244; C. 1923. III. 613) gegen die vielen Einwendungen u. glaubt nach Besprechung zahlreicher Beispiele den Schluß ziehen zu können, daß sowohl die KEKULÉsche Benzoltheorie als auch die VAN'T HOFFsche Tetracervorstellung unhaltbar sei. (Chem. Weekblad 21. 114–17. 117–24. Worth Rhoden, Gravenhagen.)

BECKER.

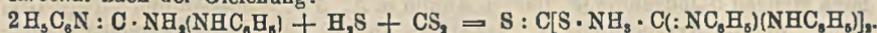
J. H. Mathews und R. V. Williamson, *Eine photochemische Untersuchung des Acetylchloraminobenzols*. Bei der Umlagerung des Acetylchloraminobenzols in Chloracetanilid ( $CH_3CON(Cl) \cdot C_6H_5 \rightarrow CH_3CONH \cdot C_6H_4Cl$ ) unter dem Einfluß des Lichts einer Quarzquecksilberlampe übt die Lösungsm. eine merkliche Wrkg. aus. — In verd. Essigsäure (10–20%) findet die Umlagerung nur unter der Einw. des Lichts statt, während sie in Eg. ohne Bestrahlung fortschreitet, wenn sie erst durch Licht in Gang gebracht worden ist. Auf Zusatz von HCl oder HBr zur verd. Essigsäure findet die Rk. auch im Dunkeln statt; allerdings muß bei HCl eine bestimmte

Konz. erreicht sein, ehe die Umlagerung einsetzt. In 10- oder 20%ig. Essigsäure scheint die Lichttrk. der Gleichung für eine monomolekulare Rk. zu folgen; jedoch ist die Geschwindigkeitskonstante nicht unabhängig von der Anfangskonz. Alkoh. Lsgg. verhalten sich ähnlich wie die essigsäuren. Ein Zusatz von W. zu der alkoh. oder Eg.-Lsg. des Acetylchloraminobenzols setzt die Geschwindigkeit der Lichttrk. stark herab. Sie verläuft dann als wirkliche photochem. Rk., während sie bei Abwesenheit von W. (in absol. A. u. Eg.) nach Eintritt der Umlagerung auch ohne Belichtung weiter geht. Der Temp.-Koeffizient der Rk. in absol. A. war 1,6, in verd. A. 1,23. — Bei Anwendung von Bzl. als Lösungsm. ist die Geschwindigkeit der Lichttrk. etwa gleich derjenigen in 95%ig. A. Die eingeleitete Rk. geht auch ohne Belichtung weiter; die Geschwindigkeit fällt zuerst sehr schnell ab u. geht dann sehr langsam zurück. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2574—84. Madison [Wis.])  
SONN.

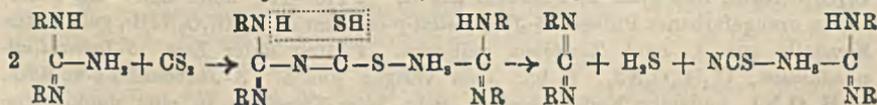
Winfield Scott, *Über disubstituierte Guanidine*. Diese Verbb. können als Imine,  $C: NH_2(NHR)_2$ , oder Amine,  $RN: C \cdot NH_2(NHR)$ , aufgefaßt werden, doch ist die Aminform zweifellos bevorzugt. Den bereits bekannten Rkk. fügt Vf. die Einw. von Carbodiphenylimid auf Diphenylguanidin hinzu:



Es bildet sich *Tetraphenylbiguanid*, Nadeln aus A., F. 136°. Das krystallin. Chlorhydrat ist l. ln A., unl. in k. W. — Dem von BEDFORD u. SEBRELL (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 30; C. 1922. II. 883) unrichtig gedeuteten *Diphenylguanidinhydrosulfid* kommt Formel  $C(NHC_6H_5)_2: NH_2 \cdot SH$  oder  $H_5C_6N: C \cdot NHC_6H_5 \cdot NH_2 \cdot SH$  zu. Denn es zeigt nicht die Rkk. eines freien Amins u. liefert mit Metallhydroxyden oder -oxyden neben den entsprechenden Hydrosulfiden oder Sulfiden Diphenylguanidin zurück. — Fügt man zu einer alkoh. oder was. Acetonlsg. von Diphenylguanidin  $CS_2$  u. leitet  $H_2S$  ein, so bildet sich *Diphenylguanidintrithiocarbonat* nach der Gleichung:



Orangegelbe Nadeln, F. 88—89° (Zers.). Gibt mit Mineralsäure u. Eis *Trithiocarbonsäure* (bequeme Darst. letzterer). — Die lange bekannte, aber nicht völlig geklärte Einw. von  $CS_2$  auf Diphenylguanidin, wobei als Endprodd. *Thiocarbanilid* u. *Diphenylguanidintrithiocyanat* auftreten, wird wie folgt gedeutet:



Als Zwischenprod. wird also das Diphenylguanidinsalz der Diphenylguanildithiocarbonsäure angenommen. Carbodiphenylimid +  $H_2S$  bilden schließlich in bekannter Weise Thiocarbanilid. Wird  $CS_2$  mit Überschuß von Diphenylguanidin gekocht, so entweicht ein Teil des  $H_2S$ , u. ein entsprechender Teil Carbodiphenylimid geht mit  $CS_2$  in Phenylsenföf über. — Aus je 1 Mol. Diphenylguanidin, Anilin u.  $CS_2$  bildet sich *Diphenylguanidindiphenyldithiocarbamat*,  $H_5C_6HN \cdot CS \cdot S \cdot NH_2 \cdot C:(NC_6H_5)(NHC_6H_5)$ . Zerfällt mit  $HCl$  in die Komponenten; mit sd. Bzl. in  $H_2S$  u. *Triphenylguanylthioharnstoff*, F. 156—157° (nicht 150°); beim Erhitzen für sich in  $H_2S$ , Phenylsenföf u. Diphenylguanidin.

Die beschleunigende Wrkg. des Diphenylguanidins auf die Vulkanisation des Kautschuks kann nicht auf der Abspaltung von  $NH_2$  beruhen, denn das viel stabilere *Di-o-tolylguanidin*, F. 179°, ist ein noch besserer Beschleuniger. Diphenylguanidinhydrosulfid muß, da es bei der Vulkanisationstemp. nicht in Thiocarbanilid u.  $NH_2$  zerfällt, zu den Hydrosulfidbeschleunigern gerechnet werden (vgl. SCOTT u. BEDFORD, Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 125; C. 1921. IV. 429). — Die vulkani-

sierende Wrkg. wird wesentlich erhöht durch Zusatz von 0,5—1% vom Kautschukgehalt an ZnO; ähnlich wirken neutrales oder bas.  $ZnCO_3$ . Andere Metalloxyde weisen diese Eigenschaft nicht auf. Die erhaltenen Prodd. zeichnen sich durch besonders strenge Dehnbarkeit aus. — Di-o- u. noch mehr *Di-p-tolyguanidin* übertreffen das Diphenylguanidin noch als Beschleuniger, offenbar infolge ihrer stärkeren Basizität. 4 Teile Di-o-tolyguanidin sind äquivalent 5 Teilen der Diphenylverb. — Eine Mischung von Di-o-tolyguanidin mit *Methylendianilid*, das mit S sowohl  $H_2S$  wie  $CS_2$  entwickelt, bietet bei sonst gleicher Zusammensetzung des Ansatzes keinen Vorteil. Die Wrkg. ist anfangs eine verzögernde u. macht sich erst auf Zusatz von mehr S bemerkbar. Die Resultate werden durch Tabellen u. Diagramme veranschaulicht. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 15. 286—90. 1923. Wilmington [Del.])

LINDENBAUM,

Raymond M. Hann, *Die polymorphen Formen und thermotropen Eigenschaften von Schiffschen Basen aus 3-Methoxy-4-hydroxy-5-jodbenzaldehyd*. Vf. stellt aus dem genannten Aldehyd (5-Jodvanillin) eine Reihe Anile her, um festzustellen, ob diese Phototropie, wie z. B. Salical-m-toluidin (vgl. SENIER u. SHEPHEARD, Journ. Chem. Soc. London 95. 441; C. 1909. I. 1654), Thermotropie, wie z. B. Vanillalaniline (SENIER u. SHEPHEARD, Journ. Chem. Soc. London 107. 452; C. 1915. II. 126) oder Farbendimorphismus beim Zerreiben, wie andere Anile von p-Oxyaldehyden (SENIER u. FORSTER, Journ. Chem. Soc. London 105. 2462; C. 1915. I. 41) zeigen. Der Farbendimorphismus beim Zerreiben tritt auf, bei einigen der Anile sehr ausgesprochen. Phototropie fehlt. Thermotropie tritt wenig oder gar nicht auf; das 5-Jod schwächt also die thermotropen Eigenschaften der Vanillalaniline. Die als Zwischenprodd. bei der Anilbildung anzunehmenden Additionsverb. aus Aldehyd u. Amin wurden nicht beobachtet, ebensowenig stereoisomere Formen der Anile.

Versuche. Die Anile werden bereitet durch Einengen einer Lsg. von molaren Mengen 5-Jodvanilin (F. 180°) u. Anillin in A. *5-Jodvanillalanilin*,  $C_{14}H_{11}O_2NJ$ , flache, tiefrote Krystalle aus A., verwittern an der Luft; beim Zerreiben orangefarbenes Pulver, F. 152—153°. Weder phototrop. noch thermotrop. *5-Jodvanillal-chloranilin*,  $C_{14}H_{11}O_2NJCl$ , gelbbraune Krystalle aus A. Geringe Farbänderung beim Reiben. Sintert bei 138°, F. 143°, Fl. schwarz. *5-Jodvanillal-p-chloranilin*,  $C_{14}H_{11}O_2NJCl$ , rote glänzende Nadeln aus A. F. 110—111° unter Zers. Beim Zerreiben orangefarbenes Pulver. *5-Jodvanillal-p-bromanilin*,  $C_{14}H_{11}O_2NJBr$ , gelbbraune Krystalle aus A. nach Zerreiben gelbgrün. F. 108° unter Zers. *5-Jodvanillal-p-jodanilin*,  $C_{14}H_{11}O_2NJ_2$ , F. 98°, dem vorigen gleich. *5-Jodvanillal-o-toluidin*,  $C_{16}H_{14}O_2NJ$ , hellgelbe Nadeln aus A., geht beim Zerreiben in eine dunkelgelbe Form über. F. beider Formen 120—121°. Beim Erhitzen Farbvertiefung, aber nicht reversibel. *5-Jodvanillal-m-toluidin*,  $C_{14}H_{14}O_2NJ$ , orangefarbene Krystalle, nach Zerreiben dunkler rote Form, nicht thermotrop. oder phototrop. F. 103—104°, Fl. trübe gelb, bei 145° Übergang in klares tiefrotes Öl. *5-Jodvanillal-p-toluidin*,  $C_{14}H_{14}O_2NJ$ , glänzende, goldbraune Krystalle, wird bei kräftigem Reiben oder bei Erhitzen, langsam auch in der Kälte, fast farblos. F. beider Formen 160—161°, *5-Jodvanillal- $\alpha$ -naphthylamin*,  $C_{18}H_{14}O_2NJ$ . Gewonnen neben viel Verharzungsprodd. Braungelbe Krystallmasse, nach Zerdrücken hellgelbes Pulver, nach Erhitzen erheblich heller. Sintern bei 150°, Zers. bei 226°. *5-Jodvanillal- $\beta$ -naphthylamin*,  $C_{18}H_{14}O_2NJ$ , hellgelbe mikrokristalline Nadeln aus A., nach Zerreiben tiefgelbe Form. F. 163°. *5-Jodvanillal-pseudocumidin*,  $C_8H_7(OCH_3)(OH)(J)CH : N(1) \cdot C_6H_5 \cdot (CH_3)_2(2,4,5)$ , schokoladenbraunes Pulver; bei kräftigem Reiben deutlicher Übergang in gelbe Form. F. 165°. *5-Jodvanillalbenzidin*,  $C_8H_7(OCH_3)(OH)(J)CH : N \cdot C_{12}H_9NH_2$ , hellorangefarbene Flocken; Farbwechsel bei Zerreiben, hier am deutlichsten, nach hellpurpurrot, ähnlich  $HgJ_2$ ; F. 160—161°. Wl. in Ä. u. Bzl.; l. in A.; all. in

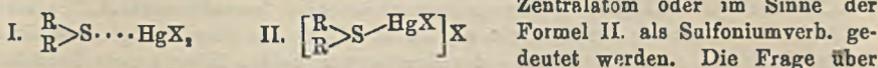
Aceton u.  $\text{CHCl}_3$ . (Journ. Washington Acad. of Sciences 14. 79—86. Washington, Agrikultur-departement.)

ARNDT.

Cliff S. Hamilton, *Arsenhaltige N-Arylaminoalkohole*. *p-Arsanilsäure* ließ sich mit Chlorhydrinen in Rk. bringen; Verbb., welche die Aminogruppe in m-Stellung zur Arsonsäuregruppe enthielten, reagierten nicht. Vf. erhitzte die Mono-N-Salze der Aminoarylarsonsäure mit  $1\frac{1}{2}$  Moll. Chlorhydrin. Beim Einfiltrieren der wss. Lsgg. der Na-Salze dieser neuen Verbb. in A. schieden sich die Na-Salze krystallin. ab. Durch Behandlung der Arsonsäure mit 10 Moll.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  bildeten sich gelbe, unl. Arsenoverbb. — *2-p-Arsonoanilinoäthanol*,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}_3\text{H}_2 = \text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{NAs}$ . Nadeln, F. 167—168° (unkorr.), l. in h. W., unl. in Ä. u. Bzl. — *3-p-Arsonoanilinoopropanol*,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{NHC}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}_3\text{H}_2 = \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NAs}$ . Aus h. W. Krystalle, F. 160—161° (unkorr.). — *2-p-Arsonoanilinoäthanol*,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{As} = \text{AsC}_8\text{H}_9\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2$ . Unl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm., schm. nicht unterhalb 250°. — *3-p-Arsonoanilinoopropanol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2$ , F. oberhalb 250°. — *s-Bis-(p-arsanoanilino)-äthan*,  $\text{H}_2\text{O}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}_3\text{H}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4\text{As}_2$ . Mit  $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$  Schm. nicht unterhalb 250°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2751—54. 1923. Madison [Wis.])

SONN.

Georg Sachs, *Über organische Quecksilbermercaptide*. Additionsverbb. von Hg-Salzen mit aliph. Sulfiden können entweder im Sinne der Formel I. mit Hg als



Zentralatom oder im Sinne der Formel II. als Sulfoniumverb. gedeutet werden. Die Frage über

die Natur der Hg-S-Bindung wurde durch Darst. organ. Derivv. vom Typus  $\text{R}^1\cdot\text{Hg}\cdot\text{S}\cdot\text{R}^2$  zu klären versucht.

Darst. der organ. Quecksilbermercaptide (gemeinsam mit Leo Schlesinger u. Herbert Antoine). Durch Umsetzung der theoret. Mengen von Alkyl- oder Arylquecksilberchlorid (-bromid) mit dem entsprechenden Natriummercaptid in der Wärme; Lösungsm. absol. A. oder Aceton. — *Äthylquecksilberäthylmercaptid*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgSC}_2\text{H}_5$ . Gelbliches Öl von widerwärtigem Geruch, durch Wasserdampfdest. unter teilweiser Zers. gewonnen. F. 0—3°. Geht im Vakuum unter Zers. über. — *Äthylquecksilberphenylmercaptid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgSC}_2\text{H}_5$ . Weiße Nadeln aus A. von unangenehmem Geruch. F. 61°. L. in Bzl., h. Aceton, A., swl in  $\text{CHCl}_3$ , Essigester, Lg. u. W. — *Phenylquecksilberäthylmercaptid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgSC}_2\text{H}_5$ . Weiße, seidengänzende Nadeln aus A. von schwach unangenehmem Geruch. F. 56°. L. in den nicht wss. Lösungsm.; mit Wasserdampf unzers. flüchtig. — *Phenylquecksilberphenylmercaptid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgSC}_6\text{H}_5$ . Aus dem in Aceton gel.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ , dargestellt nach ROEDER u. BLASI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2748; C. 1914. II. 1304), u. Natriumthiophenolat in A. Nadeln aus Bzl. + Aceton. F. 105—106°. Ll. in Bzl., Aceton,  $\text{CHCl}_3$ , wl. in A., Lg., Essigester, unl. in W. — *Phenylquecksilberbenzylmercaptid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgSC}_6\text{H}_5$ . F. 96°. Sll. in organ. Lösungsm. — *Benzyliquecksilberphenylmercaptid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgSC}_6\text{H}_5$ . Krystalle aus absol. A. F. 87°. Sll. in organ. Lösungsm. Beim Stehen am Licht Zers. unter Schwarzfärbung.

Einw. von Jodalkylen auf das Phenylquecksilberäthylmercaptid (gemeinsam mit Herbert Antoine). Bei diesen Rkk. fand an Stelle von Addition im Sinne der Gleichung:  $\text{R}^1\cdot\text{Hg}\cdot\text{S}\cdot\text{R}^2 + \text{R}^3\text{X} = \left[ \text{R}^1 > \text{S} - \text{HgR}^1 \right] \text{X}$ , also analog Formel II, Spaltung des Moleküls statt. Vf. nehmen an, daß der Spaltung Addition vorausgegangen ist, wobei im Falle der Einw. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  dem intermediären Additionsprod. wohl sulfoniumartige Struktur zuzuschreiben ist. — Einw. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  auf  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgSC}_2\text{H}_5$  (in absol. A.,  $\frac{1}{4}$  Stde. unter Rückfluß) führte zu einer Doppelverbb. von *Äthylmercaptoquecksilberjodid* mit noch unzers.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgSC}_2\text{H}_5$ :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgS}$ .

$C_7H_5 \cdot C_6H_5 \cdot HgJ$ . Krystalle aus A. F. 140°. — Mit Jodbenzyl entstand *Phenylquecksilberjodid*, F. 265° (aus Xylol), u. *Äthylbenzylsulfid*, abgeschieden als  $HgCl_2$ -Doppelverb.,  $C_6H_5 \cdot S \cdot HgCl_2$ , Krystalle, F. 84°; unl. in gebräuchlichen, organ. Lösungsm. Analog bildete sich auch mit  $C_6H_5J$  Phenylquecksilberjodid bei Verwendung 96%ig. A. — Es wurde das Verh. von  $HgCl_2$  gegen Benzyläthylsulfid, dargestellt nach MÄRKER (LIEBIGS Ann. 140 88), geprüft. Bei Verwendung äquimolarer Mengen B. einer Verb.  $C_2H_5 \cdot S \cdot C_7H_7 \cdot HgCl_2$ , F. 83°. Bei Verwendung der doppeltmolekularen  $HgCl_2$ -Menge B. einer Verb.  $C_2H_5 \cdot S \cdot C_7H_7 \cdot 2HgCl_2$ , F. 142°, unl. in organ. Lösungsm. (LIEBIGS Ann. 433. 154—63. 1923. Wien, Univ.) NI.

Alfons Klemene, *Das kinetische Verhalten der Mischungen isomerer Nitrophenole bei der Reduktion mit Zinnchlorür.* (Nach Verss von A. Klein.) Es wurde versucht, durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Red. von Mischungen isomerer Nitrophenole durch  $SnCl_2$ , das relative Verhältnis der vorhandenen Isomeren zu ermitteln. Die zu diesem Zweck zunächst vorgenommene Nachprüfung der Verss. von GOLDSCHMIDT u. ECKABDT (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 1; C. 1906. II. 1406) über die Red. von *o*- u. *m*-Nitrophenol mit  $SnCl_2$ , ergab volle Übereinstimmung; für die Konstante der Reduktionsgeschwindigkeit des *p*-Nitrophenols mit  $SnCl_2$  wurde durch direkte Messung der Wert  $R = 0,35$  gefunden. Die Messungen der Reduktionsgeschwindigkeit an Mischungen zweier isomerer Nitrophenole zeigten die merkwürdige Tatsache, daß in den verschiedenen Mischungen der Nitrophenole die Rk nicht unabhängig von den anderen anwesenden Isomeren verläuft. Es verhält sich die Mischung der Isomeren so, als ob es sich um einen einzigen reduzierbaren Stoff von der Gesamtkonz. der Summe der beiden Nitrophenole handele. Infolgedessen war die Best. der Konz. isomerer Nitrophenole auf diesem Wege nicht möglich. (LIEBIGS Ann. 433. 351—57. 1923. Wien, Univ.) NITSCHER.

Hans Stobbe und Käthe Toepfer, *Polymerisation und Depolymerisation durch Licht verschiedener Wellenlänge. I. Über p-Vinylanisol und seine Polymeren.* Das nach MANNICH u. JAKOBSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 195; C. 1910. I. 819) bereite *Vinylanisol* zeigte bei verschiedenen Präparaten den gleichen  $Kp_{15}$  90 bis 92°, aber verschiedene Brechungsexponenten:  $n_D^{20} = 1,55172$ ; 1,55252; 1,55325; 1,55384 u. 1,55048. Die Unterschiede sind auf wechselnde Mengen des polymeren Äthers zurückzuführen. *Polymeres Vinylanisol*,  $(C_9H_{10}O)_x$ , erhält man durch Lösen der beim Erwärmen oder Belichten des Äthers entstehenden glasigen M. in Bzl. u. Versetzen mit A., die nach wiederholtem gleichem Behandeln (mit k. A.) als weiße, amorphe Blättchen ausfallen, ll. in Bzl., Chlf. u.  $CCl_4$ , hieraus durch A. oder Ä. fällbar. Die Depolymerisation beginnt schon bei 125°, bei 300° geht der monomere Ä. über. Das Polymere ist im Monomeren l. Wird das Polymere mit Monomeren versetzt, so entsteht, wie bei Belichtung, eine glasartige M.: eine feste Lsg. des Monomeren im Polymeren. Frisch dest. *p*-Vinylanisol, im Dunkeln auf 100° erhitzt, gab eine Zunahme von  $n_D^{20}$ . Nach 6½ Stdn war die Substanz zähfl. Eine therm. Nachwkg. wie beim *Styrol* (vgl. LIEBIGS Ann. 371. 259; C. 1910. I. 1249) findet hier im Dunkeln nicht statt. 4-tägige Sonnenbestrahlung wirkt auf den Äther ebenso polymerisierend wie 4-std. Erhitzen auf 100°; in beiden Fällen zeigt sich deutlich eine Induktionsperiode; Zugabe des Polymeren beschleunigt die Polymerisation. Belichtung des Äthers mit einer Quarz Hg-Lampe ergab, daß eine Polymerisation nur während der Dunkelpausen eintrat; es zeigt sich also deutlich eine photochem. Nachwkg. Durch Zugabe von Jod wird die Polymerisation unter Wärmeabgabe beschleunigt. Das entstandene Polymere ist mit dem durch Licht oder Wärme entstandenen ident. — 50%ig  $H_2SO_4$  wirkt bei gewöhnlicher Temp. nicht ein; beim Kochen gleicher Teile Säure u. Ä. entsteht (wohl infolge der höheren Temp.) das Polymere; gleiche Teile konz.  $H_2SO_4$  + Eg. wirken sofort ein (Wärmentw.), das rote gelatinöse Reaktionsprod. wird beim Eingießen in W. farblos, der

größte Teil ist l. in Ä., hieraus durch A. weiße Blättchen; Rückstand ist l. in Bzl., hieraus durch A. das Polymere. — Zutropfen des Ä. zu k. konz.  $H_2SO_4$ , Aufgießen auf Eis, Auskochen mit NaOH u. W. gab einen in Ä. l. Anteil, Verb. ( $C_9H_{10}O$ )<sub>1,4</sub>, beständig gegen Br u.  $KMnO_4$ , fl. bei 125–140°, bei 300° depolymerisiert, gibt mit konz.  $H_2SO_4$ -Eg. (wie voriges Ä.-l. Prod.) Dunkelrotfärbung. Bzl.-l. Anteil, ( $C_9H_{10}O$ )<sub>x</sub> hat Eigenschaften des durch Erhitzen erhaltenen Polymeren. Der unl. Rückstand verhält sich ebenfalls wie gesätt. Verb., wird bei 150° dunkel, erleidet bei höherer Temp. Zers. ohne Depolymerisation. Nach den Versuchsergebnissen muß angenommen werden, daß eine stufenweise Polymerisation des Äthers stattfindet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 484–91.)

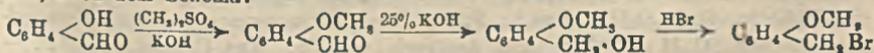
HABERLAND.

James B. Conant und Louis F. Fieser, *Reduktionspotentiale von Chinonen*.

I. *Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Potentiale einiger Benzochinone*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2480; C. 1923. III. 306.) Um den Einfluß der Lösungsm., auf die Reduktionspotentiale einiger *Benzochinone* kennen zu lernen, bestimmten Vff. die Potentiale in alkoh. u. wss. Lsg., sowie unter Bedingungen, bei welchen die Natur des Lösungsm. keine Rolle spielte. Die Potentiale wurden durch elektrometrische Titration mit Hilfe von  $TiCl_3$  gemessen. Folgende Chinone wurden untersucht: *Benzochinon*, *Toluchinon*, F. 67–68°, *Toluhydrochinon*, F. 124 bis 125°, *Chinhydron*, F. 99–100°, *p-Xylochinon*, F. 123,5°, *p-Xylohydrochinon*, Nadeln, F. 111,5°, *Durochinon*, F. 110–111°, *Durohydrochinon*, aus W. Tafeln, F. 226–227°, *Thymochinon*, F. 45,5°, *Thymohydrochinon*, Nadeln, F. 141,5°, *Thymochinhydron*, F. 78° (Zers.), *Monochlorchinon*, aus Hydrochinon mit  $K_2Cr_2O_7$ , aus A., F. 57°, *Monochlorhydrochinon*, aus Benzochinon in  $CHCl_3$  u. HCl, aus Chif., F. 101 bis 102°, *Chinhydron*, B. durch Oxydation mit Ferriammoniumsulfat. bronzegrüne Nadeln, F. 67° (Zers.); *2,6-Dichlorchinon*, B. durch Oxydation von Trichlorphenol mit  $CrO_3$ , aus A. u. Eg., F. 120,5°, *2,6-Dichlorhydrochinon*, aus Bzl. F. 161°; *2,3-Dichlorchinon*, durch Oxydation von *Monochlorhydrochinon* — aus Hydrochinon in Eg. u.  $Cl_2$  (30%, Überschuß) bei 40–50°, F. 143° (aus Bzl.) — aus A. Nadeln, F. 100 bis 101°; *2,5-Dichlorchinon*, durch Oxydation von *2,5-Hydrodichlorchinon* — aus Hydrochinon u.  $KClO_3$ , aus Bzl., F. 166° — mit  $K_2Cr_2O_7$  +  $H_2SO_4$ , aus A., F. 158,5°; *Trichlorchinon*, F. 162–163°, *Trichlorhydrochinon*, durch Red. mit  $SnCl_2$ , aus Eg., F. 136°, *Chinhydron*, aus der  $CHCl_3$ -Lsg. der Komponenten, grünschwarze Krystalle, F. 114–115°; *Tetrachlorbenzochinon*, F. 283–284°, *Tetrachlorhydrochinon*, durch Red. mit  $SnCl_2$ , aus Eg., F. 230–31°. — Die auf den festen Zustand bezogenen Potentiale gehen nicht ganz den in Lsgg. gemessenen parallel. Es empfiehlt sich, die Potentiale in einer Lsg. (A. oder W.) zu bestimmen. Durch den Eintritt von Alkylgruppen in das Benzochinon wird das Reduktionspotential herabgesetzt; durch Einführung von Cl steigt zunächst das Potential, fällt dann aber wieder. — Um das auf den festen Zustand bezogene Reduktionspotential bei Chinonen, die Chinhydrone bilden, zu messen, wurde das Potential von Zellen, die Chinon-Chinhydrone u. Hydrochinon-Chinhydrone enthielten, bestimmt; auf diese Weise wurden auch Werte für die Energie bei der Chinhydronebildung erhalten. — Vff. haben den Temp.-Koeffizienten des auf den festen Zustand bezogenen Reduktionspotentials bestimmt u. daraus die Gesamtenergie der Red. berechnet. Bei Polychlorchinonen ergab sich keine Übereinstimmung mit schon bekannten thermochem. Messungen; letztere wurden als nicht zuverlässig angesehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2194–2218. 1923. Cambridge [Mass.].)

SONN.

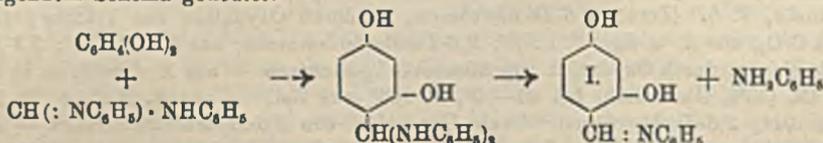
John Baldwin Shoesmith, *Die Darstellung der isomeren Methoxybenzylbromide*. Die Darst. nach SPATH (Monatshefte f. Chemie 34. 1995; C. 1914. I. 865) nach dem Schema:



wird so verbessert, daß die Zwischenprodd. sicher u. in besserer Ausbeute gewonnen werden. Auch werden verbesserte Methoden zur Darst. der *Oxybenzaldehyde*, des *o-Oxybenzylalkohols* u. *p-Methoxybenzaldehyds* gegeben. Die *Oxybenzaldehyde* erhält man durch Hydrolyse der Dichlortolylkohlen säureester mit Ameisensäure, Ameisensäure + Oxalsäure oder  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  in alkoh. Lsg. Dabei gibt die *o-Verb.* direkt *Salicylaldehyd*, die *m-* u. *p-Verb.* die Aldehydkohlen säureester,  $\text{CO}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$ , deren Spaltung durch  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. bewirkt wird. Die Weiterverarbeitung des *Salicylaldehyds* erfolgt am besten so, daß er erst zu *Saligenin* reduziert, dann methyliert wird, die der Isomeren in umgekehrter Reihenfolge. *p-Methoxybenzaldehyd* wird durch Oxydation von *Anethol* mit Chromschwefelsäure oder  $\text{NaClO}_2$  dargestellt. — Die direkte Halogenierung der Tolylmethyläther führt zu Gemischen von im Kern u. in der Seitenkette substituierten Halogenverb., aus denen die Methoxybenzylhaloide nicht isoliert werden können. — Die *Dichlortolylkohlen säureester* wurden durch direkte Chlorierung der nach HOLLEMAN u. HOEFLAKE (Rec. trav. chim. Pays-Bas 36. 271; C. 1917. I. 570) direkt oder im Falle des *m-Kresols* nach Einw. von *m-Kresol* auf den zunächst entstandenen Chlorameisensäureester,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{COCl}$ , erhältlich Kohlen säureester bereitet, konnten aber nicht rein erhalten werden. — Einzelheiten über die einzelnen Operationen müssen im Original nachgelesen werden. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2698—2703. 1923. Edinburgh, Univ.)

SPIEGEL.

John Baldwin Shoesmith und John Haldane, *Kondensation von Diphenylformamidin mit Phenolen*. Teil I. *Eine neue Synthese von  $\beta$ -Resorcylaldehyd*. Diphenylformamidin kondensiert sich mit *Resorcin*. Der Vorgang wird entsprechend folgendem Schema gedeutet:



Die neben Anilin erhaltene feste Verb. I. ist zwar von der durch DIMROTH u. ZOEPPRITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 995; C. 1902. I. 871) auf anderem Wege erhaltenen Schiffschen Base etwas verschieden, die angenommene Konst. daher nicht sicher; sie liefert aber bei Hydrolyse mit *ad. NaOH*-Lsg. in guter Ausbeute  $\beta$ -*Resorcylaldehyd*. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2704—7. 1923. Edinburgh, Univ.) Sp.

Edmund B. Middleton, *Die Anlagerung von Quecksilbersalzen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone*.  $\alpha,\beta$ -Ungesättigte Ketone mit einer doppelten Bindung (*Benzalacetophenon*) reagieren in alkoh. Lsg. nur mit 1 Mol. Hg-Acetat, während z. B. *Dibenzalacetone* 2 Moll. Hg-Acetat anlagert: z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\cdot\text{CH}\cdot(\text{H}_2\text{O}\cdot\text{COCH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  u.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)\cdot\text{CH}(\text{HgO}\cdot\text{COCH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{H}_2\text{O}\cdot\text{COCH}_3)\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Aus Quecksilberhalogenid u. Benzalacetophenon bildet sich folgendes Gleichgewicht:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HgX}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{HgX}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CHX}\cdot\text{CH}(\text{HgX})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . — *Benzal-p-chloracetophenon* reagiert ebenso schnell mit Hg-Acetat wie Benzalacetophenon. *Benzaldehydoxybenzoin*, *2-Phenyl-3-benzoylcyclopropanedicarbonsäureester* u. *1,2-Dibenzoyl-3-phenolcyclopropan* lagerten Hg-Acetat nicht an.

Experimentelles.  $\alpha$ -Acetoxymercuri- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -phenylpropioiphenon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Hg}$ . Man bewahrt eine Lsg. von 25 g Benzalacetophenon u. 38 g Hg-Acetat in 250 ccm absol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  so lange auf, bis eine Probe mit  $\text{NaOH}$  keine Fällung von  $\text{HgO}$  mehr gibt. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 115°. —  $\alpha$ -Acetoxymercuri- $\beta$ -äthoxy- $\beta$ -phenylpropioiphenon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Hg}$ . Aus A., F. 134°. —  $\alpha$ -Brommercuri- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -phenylpropioiphenon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{BrHg}$ . Aus Acetverb. u.  $\text{KBr}$ . Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 141°. —

$\alpha$ -Brommercuri- $\beta$ -äthoxy- $\beta$ -phenylpropioiphenon,  $C_{17}H_{17}O_2BrHg$ . Aus A., F. 138°. —  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -phenylpropioiphenon,  $C_{16}H_{15}O_2Br$ . Aus Acetverb. u. Br. Aus  $CH_3OH$ , F. 76°. —  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -äthoxy- $\beta$ -phenylpropioiphenon,  $C_{17}H_{17}O_2Br$ . Aus A., Nadeln, F. 60—61°. Bei einem Vers. wurden flache Krystalle, F. 74° (wahrscheinlich das andere Racemat) erhalten. —  $\alpha$ -Jod- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -phenylpropioiphenon,  $C_{16}H_{15}O_2J$ . F. 96°. — Äthoxyverb.,  $C_{17}H_{17}O_3J$ . F. 75—76°. — Diacetoxymercurideriv. des Dibenzoylmethans,  $C_{19}H_{19}O_6Hg_2$ . Man erwärmt  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -phenylpropioiphenon in  $CH_3OH$  mit  $NaOCH_3$ , bis die Lsg. neutral geworden ist, gießt in W. u. dest. das isolierte Öl. Die Fraktion Kp., 200—205° behandelt man in 90%ig.  $CH_3OH$  mit 2 Moll. Hg-Acetat, F. 237°, wl. in A. —  $\beta$ -Phenylvalerophenon,  $C_{17}H_{19}O$ . Durch Behandlung von  $\alpha$ -Brommercuri- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -phenylpropioiphenon mit 3 Moll.  $C_2H_5MgBr$ . Aus A., F. 63°. — Dibenzalacetone + Hg-Acetat (vgl. oben): Methoxyverb.,  $C_{18}H_{19}O_7Hg_2$ . Aus  $CH_3OH$ , F. 183°; Äthoxyverb.,  $C_{18}H_{19}O_7Hg_2$ . F. 188 bis 190°. —  $\alpha$ -Acetoxymercuri- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -phenyl-*p*-chlorpropioiphenon,  $C_{18}H_{17}O_4ClHg$ . Aus  $CH_3OH$ , F. 124°. — Cl-Verb.,  $C_{16}H_{14}O_2Cl_2Hg$ . Mit  $NaCl$ . Aus  $CH_3OH$ , F. 160°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2763—69. 1923 Cambridge [Mass.]). SONN.

F. Mauthner, Die Synthese des *m*-Dimethoxyphenyläthyl- und -methylketons. Zur Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. S. 905) sucht Vf. eine bessere Ausbeuten liefernde Synthese des *m*-Dimethoxyphenyläthylketons. Durch Kondensation von *m*-Dimethoxybenzoesäuremethylester nach CLAISEN mit essigsäurem Äthyl in Ggw. von metall. Na wurde der *m*-Dimethoxybenzoesäureester erhalten, welcher durch  $NaOC_2H_5$  u.  $CH_3J$  in *m*-Dimethoxymethylbenzoesäureester übergeführt wurde; beim Erhitzen des letzteren mit verd.  $H_2SO_4$  entstand *m*-Dimethoxyphenyläthylketon. — *m*-Dimethoxybenzoesäureester,  $C_{16}H_{15}O_6$ , schwachgelbes, ll. Öl. — Pyrazolonderiv.,  $C_{17}H_{15}O_2N_2$ , F. 153—154°, aus A. — *m*-Dimethoxyphenyläthylketon,  $C_{11}H_{14}O_2$ , farblose Nadeln, aus PAe., F. 34—35°, gibt mit Nitrophenylhydrazin in Eg. ein schwer kristallisierbares Hydraxon. — Semicarbazon,  $C_{13}H_{17}O_2N_2$ , farblose Nadeln, aus verd. A., F. 130—131°. — *m*-Dimethoxyphenylmethylketon,  $C_{10}H_{13}O_2$ , farblose Nadeln, aus PAe., F. 42—43°, Kp., 151—152°, ll. in organ. Lösungsm. — *p*-Nitrophenylhydrazon,  $C_{16}H_{15}N_2O_4$ , rotgelbe Nadeln aus Eg., F. 157—158°. — Semicarbazon,  $C_{11}H_{15}O_2N_2$ , Nadeln aus verd. A., F. 186—187°. — *m*-Dimethoxyphenyläthylcarbinol,  $C_{11}H_{15}O_3$ , aus *m*-Dimethoxybenzaldehyd u.  $C_2H_5MgJ$ , Kp., 170—171°. — Phenylurethanderiv.,  $C_{18}H_{19}O_4N$ , farblose Blättchen aus h. Lg., F. 86—87°. — Destilliert man bei der Grignardschen Synthese nach beendeter Einw. des Aldehyds den überschüssigen Ä. ab, so entsteht *m*-Dimethoxypropenylbenzol. — *m*-Dimethoxy- $\alpha$ -methylzimsäure,  $C_{12}H_{14}O_4$ , durch Erhitzen von *m*-Dimethoxybenzaldehyd, Propionsäureanhydrid u. entwässertem Na-Propionat auf 150—160°, farblose Nadeln aus Bzl. u. Lg., F. 153 bis 154°. (Journ. f. prakt. Ch. 107. 103—8. Breslau, Univ.) GEYGER.

G. Ruggeri, Über die aromatischen Nitrolsäuren. Die arom. Nitrolsäuren, die bisher nur durch Einw. von  $HNO_3$  auf arom. Mononitro-KW-Stoffe der Formel  $R \cdot CH_2NO_2$  zugänglich waren, lassen sich auch leicht durch Einw. von  $N_2O_4$  auf arom. Aldoxime darstellen, wenn man auf 1 Mol. derselben nur  $\frac{1}{2}$  Mol.  $N_2O_4$  anwendet. Bei einem Überschuß dieses Gases entstehen entweder die entsprechenden Dinitro-KW-Stoffe  $R \cdot CH(NO_2)_2$  oder die Peroxyde. Vf. vermutet daher, daß die Nitrolsäuren in 2 Formen existenzfähig sind, 1.  $R \cdot CH(NO)(NO_2)$ , die bei der weiteren Behandlung mit  $N_2O_4$  in die Dinitro-KW-Stoffe u. 2.  $R \cdot CH=NO \cdot NO_2$ , die in die Peroxyde  $R \cdot CH=N-O-O-N=CH \cdot R$  bzw.  $R \cdot CH=NO-NO=CH \cdot R$  übergeben. Die aus den Oximen des *p*-Chlorbenzaldehyds u. des *m*-Nitrobenzaldehyds erhaltenen Nitrolsäuren sind im Gegensatz zur Phenylmethylnitrolsäure  $C_6H_5C(=NO)NO_2$ , recht beständig, lassen sich in die entsprechenden Peroxime der Dioxime überführen, benzylieren u. in Azoxime umwandeln. — *p*-Chlorphenylmethylnitrolsäure,  $C_7H_7O_2N_2Cl$ , aus Chlf. + PAe., dann aus Lg., strohgelbe Nadeln, F. 78—79° (Zers.); l. in Ä.,

A., Chlf., Aceton, wl. in Bzl., Lg., PAe. Intensivrot l. in Alkalien u. Akalicarbonaten. Nach einiger Zeit Entfärbung unter B. von *Di-p-chlorbenzenylazoxim* u. *Peroxyd des Di-p-chlorbenzildioxims*. Bei der Darst. der Nitrolsäure entsteht als Nebenprod. eine geringe Menge einer in  $\bar{A}$  unl. krystallin. Substanz vom F. 88° (Zers.). — *Di-p-chlorbenzenylazoxim*,  $C_{14}H_8NO_2Cl_2$ , wird von dem Peroxyd des Di-p-chlorbenzildioxims durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton getrennt. Aus A. Nadeln, F. 180—181°, swl. in  $\bar{A}$ , A. u. PAe, ll. in w. Aceton, Chlf., Bzl., Lg. — *Peroxyd des Di-p-chlorbenzildioxims*,  $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2$ , aus Aceton Blättchen, F. 193 bis 194°, swl. in  $\bar{A}$ , A, PAe., Aceton, ll. in w. Chlf., Bzl., weniger in w. Lg. — *Benzoylderiv. des p-Chlorphenylmethylinitrolsäure*,  $C_{14}H_8O_4N_2Cl$ , aus A. Nadeln, F. 115°, l. in  $\bar{A}$ , Chlf., Aceton, Bzl., A., Lg. — *p-Chlorphenyldinitromethan*,  $C_7H_5O_4N_2Cl$ , aus PAe. Nadeln, F. 55° (Zers.), l. in A.,  $\bar{A}$ , Chlf., Bzl., wl. in k. Lg. u. PAe. Die p-Chlorphenylmethylinitrolsäure läßt sich mit  $N_2O_4$  nicht in den Dinitro-KW-stoff überführen, auch nicht mit  $HNO_3$  oder  $H_2O_2$ . — *K-Salz des p-Chlorphenyldinitromethans*, aus W. orangegelbe Prismen, wl. in k., ll. mit intensivroter Farbe in w. W., swl. in A., sonst unl. — Als Nebenprod. entsteht bei der Darst. des p-Chlorphenyldinitromethans *p-Chlorbenzaldehyd*. — *m-Nitrophenylmethylinitrolsäure*,  $C_7H_5O_6N_3$ , aus Bzl. oder verd. A., strohgelbe Nadelchen, F. 89° (Zers.), ll. in  $\bar{A}$ , A., Chlf., Aceton, fast unl. in Lg. — Verhält sich gegen Alkali wie das p-Chlorderiv. — *Di-m-Nitrobenzenylazoxim*,  $C_{14}H_8O_6N_4$ , aus A. Nadelchen oder Blättchen, F. 169°. — *Peroxyd des Di-m-nitrobenzildioxims*,  $C_{14}H_8O_8N_4$ , aus Eg. lange abg-plattete Nadeln, F. 185°. — *Benzoylderiv. der m-Nitrophenylmethylinitrolsäure*,  $C_{14}H_8O_8N_3$ , aus Chlf. + A. gelbliche Prismen, F. 145°, swl. in  $\bar{A}$ , A., Lg., l. in Aceton, Chlf. (Gazz. chim. ital. 53. 691—98. 1923. Turin, Univ.) OHLE.

H. H. Harkins und H. L. Lochte, *Symmetrisches Dicyclohexylhydrazin und verwandte Verbindungen*. Durch katalyt. Hydrierung läßt sich *Cyclohexylnitrazin* überführen in *Hydrazocyclohexan*. Das a. Dicyclohexylhydrazin, das KISHNER u. BJELOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 577; C. 1911. II. 362) bei dieser Red. erhalten haben wollen, wurde nicht gefunden. Durch Oxydation läßt sich die Hydrazoverb. in *Azocyclohexan* umwandeln. Durch Einw. von Cyclohexylhydrazin auf Cyclohexanon entsteht das *Hydrazon*, das in Form seines beständigen *Peroxyds* isoliert werden konnte.

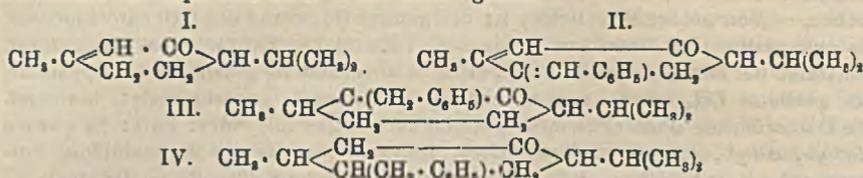
Versuche. *Chlorhydrat des Hydrazocyclohexans*,  $C_{12}H_{18}N_2Cl$ , aus A. oder W. weiße Nadeln, F. 271° (korr), l. in Bzl., A. u. Aceton, wl. in W., unl. in  $\bar{A}$ , PAe. u.  $CH_3CO_2C_2H_5$ ; Oxalat,  $(C_6H_{11}NH \cdot NH \cdot C_6H_{11}COOH)_2 = C_{24}H_{36}O_4N_4$ , aus A. weiße Nadeln, unl. in W. u.  $\bar{A}$ , wl. in übrigen Lösungsm.; *Nitrosoderv.* gelb, krystallin., sehr unbeständig. — s. *Dicyclohexylhydrazin*, F. 6—10°, Kp. 740 260—270°,  $D_{20}^{27} = 0,9384$ ,  $n_D^{20} = 1,4688$ , wird sehr leicht oxydiert. — *Azocyclohexan*,  $C_{12}H_{22}N_2$ , aus dem Chlorhydrat des vorigen + Br-W. oder der freien Base durch Luftpoxydation, Nadeln, F. 34,5°; Kp. ca. 200°, ll. in A., unl. in W.,  $D_{20}^{24} = 0,9191$ ;  $n_D^{24} = 1,4790$ ,  $n_D^{30} = 1,4835$ ; läßt sich mit Na-Amalgam zur Hydrazoverb. reduzieren. Gibt beim Behandeln mit HCl *Cyclohexanon* u. *Cyclohexylhydrazin*, Chlorhydrat F. 107—110°; *Phenylthiosemicarbazid*,  $C_{13}H_{19}N_3S$ , aus A. F. 148°. *Benzaldehydderiv.*,  $(C_6H_{11}N:N:CHC_6H_5)_2 \cdot CHC_6H_5 = C_{38}H_{41}N_4$ , aus Essigester weiße Nadeln, F. 183° (korr.). — *Peroxyd des Cyclohexanoncyclohexylhydrasons*,  $C_{12}H_{22}O_2N_2$ , aus A. + 10-fachem Vol. W. weiße Nadeln, F. 76° (Zers.), l. in organ. Mitteln, unl. in W.; beim Stehen an Luft übergehend in ein farbloses Öl u. krystallin. Verb. mit F. 136—137°, wl. in  $\bar{A}$  u. A. Ein festes freies Hydrazon konnte hieraus nicht erhalten werden; es entstand stets ein gelbes Öl, das sich an Luft sofort oxydierte. — Verss., das a. Dicyclohexylhydrazin durch Red. des Nitrosamins zu erhalten, ergaben kein positives Resultat mit den verschiedensten Reduktionsmethoden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 450—55. Austin [Tex.], Univ.) HABERLAND.

**María Bredt-Savelsberg**, *Über die Enolisierung des Camphers*. Die geringe Neigung des *Camphers* zur B. von Derivv. in Enolform veranlaßten Vf. die Enolisierung mittels *Grignardreagens* zu versuchen, dessen Einw. auf enolisierbare Substanzen ZEREWITINOFF untersucht hat (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1659; C. 1914 II. 84). Dies gelang u. wurde die Rk. quantitativ verfolgt, um die die Rk. beeinflussenden Faktoren 1. das mit dem Mg verbundene Alkyl oder Aryl; 2. das mit dem organ. Rest verknüpfte Halogen; 3. das Mengenverhältnis zw. Grignardreagens u. Campher; 4 die Zeitdauer; 5. das Lösungsm. u. 6. die Temp. zu untersuchen. — Von großer Wichtigkeit ist die genaue Dosierung des Grignardreagens, die quantitative Best. desselben wurde nach TSCHUGAEFF-ZEREWITINOFF ausgeführt. Die Darst. der Methylmagnesiumverb. erfolgte in vollständig geschlossener Apparatur, das gebildete  $\text{CH}_4$  wurde sowohl eudiometr. als auch gewichtsanalyt. bestimmt. Die Durchführung oben erwählter 6 Variationen ergab folgendes: Zu 1: Es wurden *Methyl-, Äthyl-, Phenyl-* u. *Naphthylrest* untersucht, u. die der Methanbildung entsprechende B. von *Äthan, Bzl.* u. *Naphthalin* festgestellt (Tabelle im Original). — Zu 2: Die Jodmethylverb. bildet sich auch hier am schnellsten, die Chlorverb. reagiert jedoch viel energ.; mit Zunahme der Elektronegativität des Halogens wächst die enolisierende Wrkg. — Zu 3: Ein Überschuß von Campher ist nicht von so entscheidendem Einfluß wie ein solcher von Organomagnesiumverb. — Zu 4: Da die Reaktionsmischung nach Wochen noch deutliche Gasentw. zeigt, also noch kein Reaktionsgleichgewicht eingetreten ist, kommt Vf. zu folgenden Erwägungen: Beim Mischen des in Ä. oder Bzl. gel. Camphers in äquimolekularer Menge mit Grignardreagens tritt sofort Komplexbindung mit dem Mg-Halogenalkyl ein (vgl. MEISENHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1655; C. 1921. III. 468). Hierin finden zwei Umlagerungen statt: a) der Molekülkomplex zerfällt in Halogen-Mg-Campherenolat u.  $\text{CH}_4$  u. b), es findet eine Bindungverschiebung zugunsten einer neuen C—C-Bindung statt, u. es wird die Halogen-Mg-Verb. des tertiären *Methylborneols* erhalten. Diese Umlagerung scheint in der Hitze innerhalb der äth. Lsg., also vor der Zers. durch W. stattzufinden. Zeitdauer der Einw. des Grignardreagens u. höhere Temp. rufen also beim Campher stärkere Enolisierung hervor, begünstigen jedoch auch die B. des Mg-Salzes der tertiären Alkohole, deren geringe Ausbeute sich hieraus erklären läßt. — Zu 5: Die Enolisierung in *Amylätber, Bzl.* u. *Ä.* wird festgestellt, im ersten ist sie gering. — Zu 6: Verss. in äth. Lsgg. zeigen, daß Temp.-Steigerung die Enolisierung begünstigt. — Qualitative u. quantitative Verss. wurden gemeinsam mit C. A. Heinemann, P. Catharinus u. H. Eibel ausgeführt. Campher reagiert also mit Grignardreagens nicht vollständig als Keton, sondern wird zum Teil auch enolisiert u. geht in das Mg-Halogenid des Campherenolats über. (Journ. f. prakt. Ch. 107. 65—85 Aachen, Techn. Hochsch.) GEYGER.

**L. Ruzicka**, *Bemerkungen zur Abhandlung von S. Nametkin über „Untersuchungen auf dem Gebiete der Campher- und Camphenionreihe“*. Die öligen Befunde NAMETKINS (vgl. LIEBIGS Ann. 432. 207; C. 1923. III. 1462) sind schon in einer früheren Abhandlung des Vfs. (Helv. chim. Acta I. 110; C. 1919. I. 357) vollständig enthalten. (LIEBIGS Ann. 434. 217—18. 1923. Zürich, Techn. Hochschule.) BLOCH.

**John Read, Henry George Smith und Reginald Slater Hughesdon**, *Piperiton*. Teil VII. *Die Konstitution von Piperiton*. (VI. vgl. HUGHESDON, SMITH u. READ, S. 656.) Weitere Beweise für die Konst. I. eines  $\Delta^1$ p-Menthenons-(3) konnten jetzt durch die Unters. der mit Benzaldehyd entstehenden Verb. beigebracht werden. Da keine Anzeichen für eine Doppelbindung in der Seitenkette sprechen, kommen Strukturen mit  $\Delta^1$ ,  $\Delta^4$ ,  $\Delta^5$  u.  $\Delta^6$  in Betracht.  $\Delta^4$  scheidet aus, die diese Verb. von WALLACH (LIEBIGS Ann. 397. 216; C. 1913 II. 1878) dargestellt wurde u. andere Eigenschaften aufweist. Nach dessen Ausführungen müßte

das Keton I. eine Benzylidenverb. II. liefern können, während aus den Ketonen mit  $\Delta^6$  u.  $\Delta^6$  2-Benzylidenmenthon entstehen müßte, das durch Red. in 2-Benzylmenthon (III.) übergeht, während 6-Benzylidenmenthon (II) dabei 6-Benzylmenthon (IV.) gibt. Hydriert man dagegen Piperiton vor der Behandlung mit Benzaldehyd, so muß 2-Benzylidenmenthon entstehen, das bei weiterer Hydrierung in III. übergeht. Da diese Verb. dargestellt werden konnten u., ebenso wie die aus ihnen erhältlichen Benzylmenthole, die Verb. III. u. IV. deutlich verschieden sind, kann die Konst. des Piperitons nach I. als sicher gelten.



Experimentelles. Aus Piperiton gewonnenes d,l-Isomenthon (vgl. Teil VI.) wurde in Ggw. von trockenem HCl mit Benzaldehyd kondensiert. Das gereinigte *salzsaure 2-Benzyliden-d,l-isomenthon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{HCl}$ , farblose Nadeln aus  $\text{CH}_2\text{OH}$ , F. 119–120° ist wl. in  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Aus der Mutterlauge wurde ein *Isomeres*, glänzende Nadeln, F. 129–130° erhalten. Die Verb. vom F. 119–120° wurde mit Na in absol. A. red. u. ergab *2-Benzyl-d,l-isomenthol* (Reduktionsprod. von III.), farblose, zähe Fl. vom Kp.<sub>20</sub> 194–196°, deren *Phenylurethan* bei 153–154° schm. — Das durch Verseifen des salzsauren Salzes mit Na-Äthylat gewonnene *2-Benzyliden-d,l-isomenthon* bildete eine Fl. vom Kp.<sub>15</sub> 193–195°. Es lieferte kein Semicarbazon. Beim Hydrieren in wss. Ä. bei Ggw. von PdCl<sub>2</sub> ging es in *2-Benzyl-d,l-isomenthon* (III.) über, zähe, blaßgelbe Fl., Kp.<sub>20</sub> 195–197°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> (Vakuum) 0,9957, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5230. Durch Oxydation des entsprechenden Menthols (s. o.) mit CrO<sub>3</sub> wurde das 2-Benzyliden-d,l-isomenthon mit Kp.<sub>15</sub> 192–195°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> (Vak.) 0,9846, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5159 erhalten. Es liefert weder Semicarbazon noch Oxim (sterische Hinderung?) u. reagiert nicht mit Benzaldehyd. — *6-Benzyliden-d,l-piperiton* (II) (READ u. SMITH, Journ. Chem. Soc. London 119. 785; C. 1921. III. 732) gab leicht ein *Semicarbazon*, farblose Nadeln aus h. Chlf., F. 212–214°, wl. in sd. A. Die Lsgg. in A. u. Chlf. sind blaßgelb, beim Trocknen wird das Semicarbazon kanariengelb. Enthält selbst nach dem Umkrystallisieren aus Chlf. 1 Mol. W. — *6-Benzyl-d,l-isomenthon* (IV.), durch Hydrieren von 6-Benzyliden-d,l-piperiton in Ggw. von PdCl<sub>2</sub>; farblose, zähe Fl. von schwachem angenehmen Geruch, Kp.<sub>14</sub> 202–203°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> (Vak.) 0,9884, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5176. Entfärbt h. verd. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. nicht, die Lsg. in k. Chlf. nimmt Brom auf. Dagegen wird IV. von KMnO<sub>4</sub> leicht oxydiert unter B. von Benzaldehyd. *Semicarbazon*, Prismen aus h. A., F. 170–171°, aus der Mutterlauge ein *isomeres Semicarbazon*, Nadeln aus PAe., F. unscharf bei 95°. IV. wurde auch durch Oxydation von 6-Benzyl-d,l-isomenthol (s. u.) mit CrO<sub>3</sub> erhalten. Es reagierte mit Benzaldehyd in Ggw. von HCl-Gas unter B. von *salzsaurem 2-Benzyliden-6-benzyl d,l-isomenthon*. Der größte Teil davon blieb zähfl., doch konnte eine geringe Menge von farblosen Nadeln abgetrennt werden, die bei 202–203° unter Zers. schmolzen. — *2-Benzyliden-6-benzyl-d,l-isomenthon*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O, gelbliches, bewegliches Öl, Kp.<sub>15</sub> 218–225°. Durch Red. mit Na u. A. wurde *2,6-Dibenzyl-d,l-isomenthol*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O, blaßgelbe, sehr zähe Fl., Kp.<sub>25</sub> 282–287° gewonnen. — *6-Benzyl-d,l-isomenthol* wurde erhalten durch Red. von 6-Benzyl-d,l-isomenthon mit Na u. A. Es war weniger zähfl. als 2-Benzyl-d,l-isomenthol, zeigte Kp.<sub>15</sub> 203–207°, Kp.<sub>760</sub> ca. 350° ohne merkliche Zers. *Phenylurethan*, Nadeln aus einem Gemisch von PAe. u. Bzl., F. 138–139°. Bei genauer Prüfung erwies sich 6-Benzyl-d,l-isomenthol als identisch mit „Benzyl-p-menthenol“ (READ, SMITH u. BENTIVOGLIO, Journ. Chem. Soc. London 121. 582;

C. 1922. III. 1127). (Journ. Chem. Soc. London 125. 129—37. St. Andrews u. Sidney, Univ.)

HEBTER.

Ossian Aschan, *Zur Klassifikation der Coniferenharzsäuren*. Vortrag über die systemat. Einteilung der *Harzsäuren* mit einer Tabelle. (Chem.-Ztg. 48. 149—50. Helsingfors)

JUNG.

Ernst Müller und Hertha Kraemer-Willenberg, *Über die hydrierende, reduzierende und oxydierende Wirkung des Hydrazins auf organische Verbindungen*. Beim Erhitzen von Cellulose mit 98,5%ig. Hydrazin im Rohr entsteht, neben einer nicht aufgeklärten amorphen Masse, fl. Ammoniak; also hat Hydrazin hier oxydierend gewirkt. Dagegen wirkt Hydrazin auf *Benzylalkohol* unter gleichen Bedingungen reduzierend: mit 2 Mol. Hydrazin, 8 Stdn. 140—180°, entsteht Toluol, mit 4 Mol. (8 Stdn., 180°) Hexahydrotoluol; Toluol, Bzl. u. andere Benzol-KW-stoffe selbst werden zu den Hexahydroverb. hydriert; Bzl. liefert daneben wenig Adipinsäure, entsprechend wird etwas  $\text{NH}_3$  gebildet. Wie nachfolgende Tabelle zeigt, gelingt die Hydrierung bei um so niedriger Temp. u. in um so kürzerer Zeit, je größer die Zahl der C-Atome ist.

Substanz	Zeit (Stdn.)	Temp. (°)	Ausbeute an hydriert. Prod.
Benzol . . . . .	24	260	20,2% Hexahydrobenzol
Toluol . . . . .	10	250	54 % Hexahydrotoluol
p-Xylol . . . . .	8	230	67 % Hexahydro-p-xylol
m-Xylol . . . . .	8	220	84 % Hexahydro-m-xylol
Mesitylen . . . . .	6	180	92 % Hexahydromesitylen
Cymol . . . . .	6	180	71,5% Hexahydrocymol

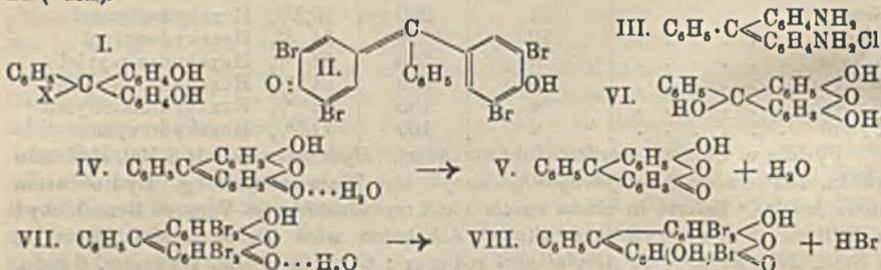
Pyridin u. Chinolin werden nicht verändert. *Hydrobenzoin*, mit 3 Mol. Hydrazin 4 Stdn. 180°, liefert *2,3-Diphenyläthylendioxyd*, also Wasserabspaltung. Hydrobenzoin allein bei 200° lieferte in einem später nicht reproduzierbaren Versuch Benzaldehyd u. Stilben. Von mehrwertigen aliph. Alkoholen wird *Glykol* (3 Mol. Hydrazin 4 Stdn. 200°) zu 30% zu *Athylalkohol* reduziert; *Glycerin* (3 Mol. Hydrazin, 6 Stdn. 190—250°) wird teils oxydiert, teils reduziert unter B. von *Methylalkohol*, *Ameisensäure*, *Essigsäure* u. *Traubensäure*. *Erythrit* (3 Mol. Hydrazin, 8 Stdn. 220°) wird zu 74% zu Oxalsäure oxydiert; *Dulcitol* (3 Mol. Hydrazin 6 Stdn. 180°) liefert eine *Hexose*, charakterisiert als *Osazon*  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$  vom F. 205°. *Mannit* (3 Mol. Hydrazin 26 Stdn. bis kein Druck u.  $\text{NH}_3$ -Geruch) liefert *Glucose*, charakterisiert als *Glucosazon* von F. 205°.

Einwertige Phenole werden nicht hydriert, meist überhaupt nicht reduziert, sondern bilden nur Hydrazinphenolate. Mehrwertige Phenole werden bei höherer Temp. oxydiert (B. von  $\text{NH}_3$ ): Hydrochinon u. Pyrogallol geben braune N-haltige M., Resorcin Verb.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_2$ , braune Flocken. — *Phenolhydrazin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_2\text{N}_2\text{H}_4$ , aus Phenol u. Hydrazin (Wasserbad). Krystalle aus PAe., F. 63°. Ll. in den meisten organ. Mitteln; in W. teilweise Abscheidung von Phenol, völlig mit  $\text{CO}_2$ . Gibt alle Rkk. auf Hydrazin. Nach Erhitzen auf 200° (10 Stdn.) geht bei 176 bis 178° die Verb. unverändert über. *p-Kresolhydrazin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$ , weiße Nadeln aus PAe., F. 61—62°. *Hydrochinonhydrazin*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , lange weiße Nadeln aus A., F. 154°. Ll. in W., wl. in A., swl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 575—83. Heidelberg, Univ.)

ABNDT.

Richard Meyer und Willy Gerloff, *Zur Kenntnis der Benzene*. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 98; C. 1923. I. 655.) Das in voriger Mitteilung bei der Darst. des *Benzaurins* als Nebenprod. isolierte *p-Oxybenzophenon* verbindet sich auch in reinem Zustande nicht mit  $\text{NaHSO}_3$ . — Das allmähliche Verschwinden der roten Farbe einer alkal. Benzaurinlg. wird auf den Übergang des Oxyfuchsons in *Dioxytriphenylcarbinol* zurückgeführt; Verss., diese Verb. durch Einleiten von

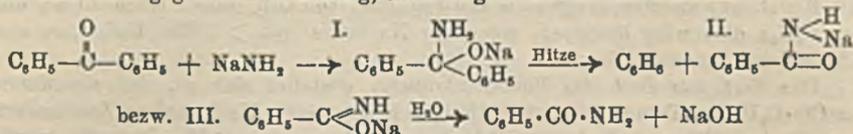
CO<sub>2</sub> in die farblose Lsg. auszufällen, gaben das ursprüngliche Benzaurin. Bei der Entfärbung spielt der Luftsauerstoff keine Rolle, denn ausgekochte alkal. Lsgg., die mit Bzn. bedeckt waren, entfärbten sich ebenso schnell wie ungeschützte Lsgg. — Mit NaHSO<sub>3</sub> bildet Benzaurin Verb. I (X = SO<sub>3</sub>Na), mit HCN I. (X = CN), das Nitril konnte nicht verseift werden; beim Benzoylieren wurde die CN-Gruppe zur CONH<sub>2</sub>-Gruppe verseift, es entstand das *Dibenzoat des Dioxytriphenylmethancarbonsäureamids* (Dibenzoat von I, X = CONH<sub>2</sub>). Durch Einw. von Br auf Eg-Lsg. des Benzaurins entsteht *Tetrabrombenzaurin* (II.). Mit h. alkoh. NH<sub>3</sub> entstand aus Benzaurin *p-Diaminotriphenylmethan* infolge der reduzierenden Wrkg. des alkoh. NH<sub>3</sub>. Das *Chlorhydrat des p-Aminofuchsonimids* (III.) bildet sich dagegen mit wss. NH<sub>3</sub>. — Wie Benzaurin (vgl. I. Mitt.) spaltet auch *Resorcindenzein* (IV) W. ab unter Übergang in V. NaHSO<sub>3</sub> konnte nicht angelagert werden, ein Diacetat u. Dibenzoat wurden erhalten, sie leiten sich vom hypothet. Carbinol VI. ab; ein Cyanhydrin wurde nicht gebildet. Bei der Bromierung wurden die schon von COHN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 48 387 [1893]) beschriebenen *Di-, Tetra- u. Pentabromverbb.* erhalten. Diese Verbb. spalten beim Erwärmen H<sub>2</sub>O bzw. HBr ab, bei der Tetraverb. (VII.) tritt dabei vermutlich ein in o-Stellung zum Chinon-O stehendes Br-Atom mit einem H des Hydrat-H<sub>2</sub>O aus, der OH-Rest tritt an Stelle des Br (VIII.).



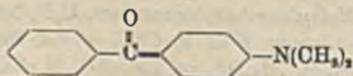
Versuche. *NaHSO<sub>3</sub>-Verb. des Benzaurins*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na (I., X = SO<sub>3</sub>Na). *Cyanhydrin des Benzaurins*, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N (I., X = CN), aus A. farblose Blättchen, F. 203–204°, ll. in A., Eg., Aceton, Bzl., wl. in Chlf. — *Diacylderiv*, C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>, aus A., F. 140–141°, ll. in w. A., Aceton, Eg. — *Dibenzoat des Dioxytriphenylmethancarbonsäureamids*, C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>, aus A. Blättchen, F. 145 bis 146°, unl. in Alkali, l. in Bzl. u. Chlf., ll. in w. A., Aceton, Eg. u. Bzn. — *Tetrabrombenzaurin*, C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>4</sub> (II.), aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, rote mkr. Prismen, F. nicht feststellbar, wl. in A., Aceton, Eg., Bzl., Toluol u. Chlf., unl. in Bzn., ll. in h. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>; spaltet beim Erhitzen kein W. ab. Na-Salz, C<sub>19</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>4</sub>Na, aus h. A. braune Nadeln, ohne F. — *Benzaurindiäthyläther*, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aus Bzl., F. 75 bis 76°, ll. in A., Aceton, Eg., Ä., Chlf., Bzn. u. Bzn. — *Dibenzyläther*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, aus Bzl., F. 110°, l. wie voriger. — *p-Diaminotriphenylmethan*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>, aus Bzl.-Bzn. mit 1 Mol. Bzl. krystallisierend, F. 105–106°, auf dem Wasserbad im Vakuum erhitzt geht C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> fort, F. dann 139°. — *p-Aminofuchsonimidchlorhydrat*, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Cl (III.), krystallin. Pulver, malachitgrünähnlich aussehend. — *Resorcindenzein*, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (IV.), Darst. nach DOEBNER (LIEBIGS Ann. 217. 244 [1882]), Reinigung über das Chlorhydrat nach KEHRMANN (LIEBIGS Ann. 372. 352; C. 1910. I. 1926), F. 333°; 4 Stdn. auf 140° erhitzt entsteht Verb. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub> (V.). — *Resorcindenzeindiacetat*, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>, aus h. A. gelbliche Nadeln, F. 145°, l. in A., Eg., Bzl., wl. in Bzn. — *Dibenzoat*, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>, aus A. Nadeln, F. 152°, l. wie voriges. — *Dibromresorcindenzein*, C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, Darst. nach COHN (l. c.), aus Essigsäureanhydrid rotgelbes, krystallin. Pulver, geht bei 5-std. Erhitzen auf 140–150° über in Verb. C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. — *Tetrabromresorcindenzein*, C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub> (VII.), beim

Erhitzen übergehend in Verb.  $C_{10}H_8O_4Br_2$  (VIII.), Abspaltung von HBr gelingt auch durch KOH. — *Pentabromresorcinbenzoin*,  $C_{10}H_5O_4Br_5$ , aus Eg. braune Nadeln, durch Erhitzen entsteht Verb.  $C_{10}H_8O_4Br_4$ , amorphes Pulver. — *Pentabromresorcinbenzoinnatrium*,  $C_{10}H_5O_4Br_5Na$ , aus h. A. braunrote Nadeln, ll. in A., Aceton u. W. — *Dinitroresorcinbenzoinnatrium*,  $C_{10}H_7O_4N_2Na$ , aus h. Eg. rotes krystallin. Pulver, beim Erhitzen unter Feuererscheinung verpuffend, l. in A., wl. in Eg, swl. in Bzl., unl. in Bzn.; mit w. KOH entsteht *Dinitroresorcinbenzoin*,  $C_{10}H_7O_4N_2$ , rotbraunes Pulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 591—99. Braunschweig, Techn. Hochsch.) HA.

Alexander Schönberg, *Valenzchemische Untersuchungen. I. Über eine neue Methode zur Bestimmung der Haftfestigkeit der Radikale am Kohlenstoff.* (Nach Verss. von R. Abelsdorff, H. Kirchrath, W. Malchow und Agnes Rosenbach.) Genauer, als dies bisher möglich war (vgl. v. BRAUN u. MOLDAENKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2165; C. 1923. III. 1521), gelingt ein zahlenmäßiger Vergleich der Haftfestigkeit unter Benutzung der von HALLER u. BAUER (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 824; C. 1909. I. 24) aufgefundenen Rk. zwischen *Natriumamid* u. *Benzophenonen*, die nach den Beobachtungen des Vfs., abweichend von der seitens der Entdecker gegebenen Erklärung, nach folgendem Schema verläuft:



Wird ein a. Benzophenonderiv. der Einw. von Natriumamid in sd. Bzl. oder Toluol unterworfen, so verläuft die Rk. in vielen Fällen nicht eindeutig. Beispielsweise entstehen dabei aus p-Dimethylaminobenzophenon einerseits Bzl. u. das Na-Salz des p-Dimethylaminobenzoessäureamids, andererseits Dimethylanilin u. das Na-Salz des Benzoessäureamids, indem ein am N sitzendes H der Verb.  $C_6H_5 \cdot C(NH_2)(ONa) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  bei einigen Moll. zum substituierten, bei anderen zum nichtsubstituierten Benzolkern springt. Würde  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  gleich fest am C haften, so müßten aus 2 Molen des Benzophenons bei der Behandlung mit  $NaNH_2$  u. nachfolgender Verseifung je 1 Mol. Benzoessäure u. Dimethylaminobenzoessäure entstehen; tatsächlich entsteht  $> 1$  Mol. von der zweiten, die Haftfestigkeit des substituierten Radikals ist also größer als die von  $C_6H_5$ , was ausgedrückt wird durch die nebenstehende „Valenzverteilungsformel“.



Das Verhältnis läßt sich in Zahlen ausdrücken. Zerfällt beispielsweise ein Keton  $C_6H_5 \cdot CO \cdot Ar$  so, daß aus 2 Molen  $\frac{1}{2}$  Mol. Benzoessäure u.  $\frac{1}{2}$  Mole  $Ar \cdot CO_2H$  gebildet werden, so ist die Haftfestigkeit von  $Ar = 3$ . Da es bisher nicht möglich ist, die Einw. des  $NaNH_2$  u. die Verseifung so zu leiten, daß beide quantitativ verlaufen u. die beiden entstehenden Säuren quantitativ bestimmt werden können, so kann die Haftfestigkeit nur durch 2 experimentell feststellbare Grenzwerte angegeben werden. Wird von  $Ar \cdot CO_2H$   $M_1$  Mol gefunden, so muß die Haftfestigkeit von  $Ar > \frac{M_1}{2 - M_1}$  sein; wurden dabei  $M_2$  Mole  $C_6H_5 \cdot CO_2H$  gefunden, so muß die Haftfestigkeit von  $Ar < \frac{2 - M_2}{M_2}$  sein. Nach dieser Berechnung ergab sich bei der Temp. des sd.

Toluols die Haftfestigkeit für die folgenden Radikale ( $C_6H_5 = 1$ ):  $C_6H_4(OCH_3)$  1,12 bis 2,16;  $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$   $> 1,23$ ;  $C_6H_4Cl$  0,18—0,51;  $C_6H_4Cl$  0,05—0,32;  $(C_6H_5)_2C < 0,14$ ;  $C_6H_4Br$  0,18—0,65;  $C_6H_4Br$  0,08—0,38;  $(C_6H_5)_2C(ONa) < 0,14$ . Wie aus dieser

Zusammenstellung hervorgeht, konnten auch gemischt-aromat. Ketone zu den Bestst. herangezogen werden, so das Na-Salz des Phenylbenzoins,  $(C_6H_5)_2C(ONa) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , wobei als Endprodd. Benzoesäure u. Benzilsäure zu erwarten sind. Ketone, wie Triphenylmethylketon, werden in Toluol durch  $NaNH_2$  nicht verändert, aber durch Alkali verseift; sinngemäße Betrachtung des Verseifungsvorganges unter Annahme, daß zunächst durch Anlagerung von KOH das K-Salz des Hydrates,  $(C_6H_5)_3C \cdot C(OH)(K) - C_6H_5$ , entsteht, das dann entweder in das K-Salz der Triphenyllessigsäure u. Bzl. oder in K-Benzolat u. Triphenylmethan zerfällt, ermöglicht hier die Best. der relativen Haftfestigkeit. — Nicht nach der  $NaNH_2$ -Methode meßbar ist der Valenzverbrauch derjenigen Radikale, die mit  $NaNH_2$  reagieren, z. B. der phenol. Ebensovienig ist beispielsweise die relative Haftfestigkeit von  $CH_3$  u.  $C_2H_5$  durch Unters. von Methyläthylketon zu ermitteln, da dieses  $NaNH_2$  nicht addiert, sondern damit ein Na-Salz bildet. Hier hilft vielleicht eine sinngemäße Betrachtungsweise der Photohydrolyse; bei dieser dürfte zunächst  $H_2O$  addiert werden u. das entstandene Hydrat  $CH_3 \cdot C(OH)_2 \cdot C_2H_5$  entweder in Essigsäure u. Äthan oder in Methan u. Propionsäure zerfallen. CIAMICIAN u. SILBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2415; C. 1907. II. 215) fanden nur die beiden ersten Prodd., wonach in Übereinstimmung mit Bestst. auf anderen Wegen die Haftfestigkeit von  $CH_3$  größer erscheint als die von  $C_2H_5$ ; dies wäre bewiesen, wenn der Nachweis von  $> 1$  Mol. Essigsäure aus 2 Molen des Ketons gelänge.

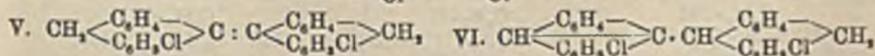
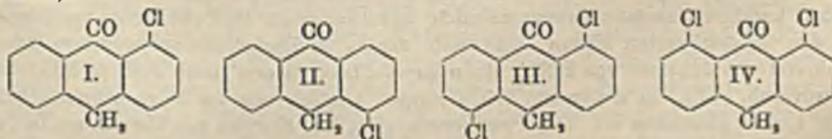
Das Verf. zur Best. des Valenzverbrauches gestaltet sich so, daß ein Keton  $Ar \cdot CO \cdot C_6H_5$ , in Toluol gel., mit  $NaNH_2$  gekocht wird. Nach einiger Zeit isoliert man die feste Phase, wäscht mit Toluol, trocknet u. zers. mit W. In k. W. ungel. bleiben Benzamid u.  $Ar \cdot CO \cdot NH_2$ , woraus man letzteres in einigen Fällen als solches isolieren u. wägen kann; meist aber muß man das Gemenge verseifen u. die Säuren mittels Salzb. von neutralen Stoffen trennen. Je nach Natur der neben Benzoesäure entstandenen Säure dienen verschiedene Methoden zur quantitativen Best. ihres Anteils (Best. von  $OCH_3$  für Anissäure, von S für p-Methylmercaptobenzoessäure, von Halogen usw.), unter Umständen wurde das Verhältnis auch einfach acidimetr. ermittelt.

*p*-Methylmercaptobenzophenon,  $C_{14}H_{11}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SCH_3$ , aus  $C_6H_5 \cdot COCl$ ,  $C_6H_5 \cdot SCH_3$  u.  $AlCl_3$  in  $CS_2$ , farblose Prismen (aus Ä.), F. 79°, ll. in Eg., in konz.  $H_2SO_4$  intensiv rotgelb l. Phenylhydrason,  $C_{20}H_{19}N_3S$ , farblose Krystalle (aus A.), F. 90° (unscharf), ll. in A., Ä., Chlf. u. Lg. — *p*-Methylmercaptobenzoessäure,  $C_8H_7O_2S$ , Prismen (aus A.), F. 192°, wl. in sd. Bzl. u. Ä., besser l. in h. Chlf. — 4,4'-Bis-(methylmercapto)-benzophenon (mit W. Malchow),  $C_{18}H_{14}OS_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$ , aus  $C_6H_5 \cdot SCH_3$  u. Oxalylchlorid durch  $AlCl_3$  in  $CS_2$ , schuppenförmige Krystalle (aus A.), F. 125,5°, rotgelb l. in konz.  $H_2SO_4$ . Anil,  $C_{11}H_9NS$ , gelbe Prismen (aus A.), F. 135°. (LIEBIGS Ann. 436. 205—18. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

Kurt Brass, Farbstoffe der Phenanthrenreihe. Ein Beitrag zur Konstitution von Farbstoffen. Zusammenfassender Vortrag über die Arbeiten des Vfs. in der Phenanthrenchinonreihe (vgl. BRASS u. FERBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 541; C. 1922. I. 811; BRASS, D. R. P. 373976; C. 1923. IV. 724; BRASS, FERBER u. STADLER sowie BRASS u. STADLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 121. 128; C. 1924. I. 1028. 1029.) Ein Vergleich der Farbstoffeigenschaften der neuen Phenanthrenchinonderiv. mit denen der entsprechenden Anthrachinonderiv., soweit dies möglich ist, führt zu dem überraschenden Ergebnis, daß Phenanthrenchinon ein hochwertigeres Chromogen ist als Anthrachinon. Denn schon die einfachen Aminophenanthrenchinone sind sehr echte Farbstoffe sowohl für ungebeizte wie gebeizte Wolle, während die Aminoanthrachinone viel schwächer u. unechter sind. Ebenso ist das 1,4-Dioxyphenanthrenchinon dem Chinizarin überlegen. Das 1-Oxy-4-amino- übertrifft das

3-Oxy-2-aminophenanthrenchinon einerseits, das 1,4-Dioxy- das 2,3-Dioxyphenanthrenchinon andererseits in den färber. Eigenschaften. Sehr bemerkenswert — im Licht der Liebermann-v. Kostaneekischen Regel — ist, daß die beiden 1,4-Verbb. viel kräftigere Beizenfarbstoffe sind als die 2,3-Verbb. Vf. führt dies auf den besonderen Charakter der Stellung 1 zurück, durch deren Besetzung mit OH ein günstiger Umstand für die B. von Komplexsalzen geschaffen wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 67—69. Stuttgart-Reutlingen.) LINDENBAUM.

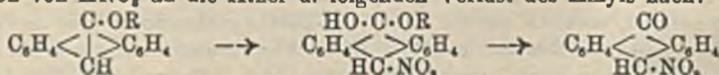
Edward de Barry Barnett und Marous Aurelius Matthews, *Studien in der Anthracenreihe*. Teil VI. (V. vgl. BARNETT, COOK u. MATTHEWS, Journ. Chem. Soc. London 123. 1994; C. 1923. III. 1613.) Die Mitteilung befaßt sich mit den nach dem Verf. der Pinakonred. (vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 380; C. 1923. I. 1225) erwarteten *Cl-Derivv. des Dianthranyls*. Die *Bz-Chloranthrone* werden am besten durch Red. der entsprechenden Chloranthrachinone erhalten, entweder mit Sn + HCl in sd. Eg. (Verf. A) oder mit Al-Pulver in w. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Verf. B). Die von ECKERT u. TOMASCHEK (Monatshette f. Chemie 39. 839; C. 1919. III. 131) beschriebenen Verbb. müssen sehr unrein gewesen sein. Aus 1-Chloranthrachinon erhielten Vf. nach B ein Anthron vom F. 118°, das 1-Chlor-9-anthron (I.) sein muß, nach A eins vom gleichen F., aber mit jenem nicht ident., offenbar 4-Chlor-9-anthron (II.). 2-Chloranthrachinon gibt nach beiden Verf. ein Gemisch von Isomeren, aus dem durch wiederholte Krystallisation eine Verb. vom F. 156°, 2- oder 3-Chlor-9-anthron, erhalten werden kann. 1,5-Dichloranthrachinon gibt nur nach B das allein mögliche Dichloranthron (III.), 1,8-Dichloranthrachinon nach A ein schwer trennbares Isomerenmischung, nach B nur eine Verb., für welche Vf. auf Grund des Verh. von 1-Chloranthrachinon bei diesem Verf. die Formel des 1,8-Dichlor-9-anthrons (IV.) bevorzugen. Alle genannten Anthrone gehen bei Oxydation mit FeCl<sub>2</sub> in sd. essigsaurer Lsg. in die entsprechenden *Dianthrone* über, nur bei II. geht die Oxydation sehr schwer vor sich. Die Erwartung, aus den Dianthronen leicht durch die Pinakonkondensation zu den entsprechenden Dianthranylen zu gelangen, hat sich nicht erfüllt. 1-Chlor-9-anthron (I.) gibt Zn u. HCl eine sll. Verb. von niedrigem F., wahrscheinlich ein Dihydroanthracenderiv., das nicht rein erhalten werden konnte. 4-Chlor-9-anthron (II.) erfährt zwar die Kondensation, aber das Prod. ist weder Dichlordianthranyl noch das  $\alpha$ -Pinakolin, sondern eine Verb. C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>, ein Dihydrodianthranylderiv. (V. oder VI. oder vielleicht eine Mischung beider durch Tautomerenwechsel), stark fluoreszierend, aber ohne Einw. auf Br in CS<sub>2</sub>. 2- (oder 3-)Chloranthron liefert zwar etwas Dichlordianthranyl, aber in geringer Ausbeute neben einer farblosen, nichtfluoreszierenden, ll. Verb. von niedrigem F., die beim Krystallisationsvers. verharzte. Aus 1,5- u. 1,8-Dichloranthron wurden nur die entsprechenden Dichloranthracene erhalten. Der hier von den Halogenatomen geübte Einfluß auf das CO erinnert an Beobachtungen von LIEBERMANN bei Chloranthracenen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1011; C. 1914. I. 1579).



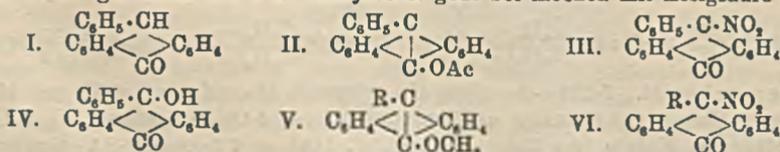
Versuchsteil. 1-Chlor-9-anthron (I.) entsprach bis auf den F. (118 statt 106°) der Beschreibung von ECKERT u. TOMASCHEK. — 4-Chlor-9-anthron, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>OCl (II.), blaßgelbe Nadeln (aus Chlf. + PAc.), F. 118°. — 1,1'-Dichlor-9,9'-dianthron,

$C_8H_8O_2Cl_2$ , farblose Krystalle (aus Xylol), Dunkelfärbung bei ca.  $270^\circ$ , F.  $292^\circ$  (Zers.), entsteht nur in geringer Ausbeute, ebenso bei Behandlung der folgenden Verb. mit Cu-Pulver. — 4-Chlor-10-bromdianthron,  $C_{14}H_8OClBr$ , aus vorst. Chloranthron mit Br in  $CS_2$ , Krystalle (aus Chlf.), F.  $125-126^\circ$ . — Dichlordihydrodianthranyl (V., VI.), fast farblose Krystallkörner, F.  $288^\circ$ . — 2- (oder 3-) Chlor-9-anthron, aus Chlf. + PAc. fast farblos, F.  $156^\circ$ , l. in h. verd. NaOH. — Dianthron aus dem vorigen, aus Xylol farblos, Dunkelwerden bei  $240^\circ$ , F.  $270^\circ$  (Zers.). — Dichlordianthranyl aus dem vorigen, farblose Krystalle (aus Bzl. + PAc.), F.  $254$  bis  $255^\circ$ , Lsgg. zeigen starke purpurne Fluorescenz. — 1,5-Dichloranthron,  $C_{14}H_8OCl_2$  (III.), gelbe Nadeln (aus Bzl.), F.  $192^\circ$ . — Dianthron aus dem vorigen, aus Bzl. farblos, Dunkelfärbung bei  $280^\circ$ , F.  $304-305^\circ$  (Zers.). — 1,8-Dichloranthron (IV. ?), farblose Nadeln (aus Chlf. + PAc.), F.  $167^\circ$ . — Dianthron daraus,  $C_8H_8O_2Cl_2$ , farblose Krystalle (aus Nitrobzl.), dunkel bei  $290^\circ$ , kein F. bis  $325^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 123. 2549—57. 1923. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.) SPIEGEL.

Edward de Barry Barnett und James Wilfred Cook, *Studien in der Anthracenreihe*. Teil VII. (VI. vgl. vorst. Ref.). Die B. von Nitroanthron bei Einw. von  $HNO_3$  auf die Methyl- u. Äthyläther des Anthranols (vgl. BARNETT, COOK u. MATTHEWS, Journ. Chem. Soc. London 123. 1994; C. 1923. III. 1613) kann entweder durch Nitrierung nach Dealkylierung zustandekommen oder durch Addition von  $HNO_3$  an die Äther u. folgenden Verlust des Alkyls nach:



Es wurde versucht, durch Unters. von Anthracenderivv. mit Substituenten am meso-C sichere Beweise für B. der hier angenommenen Additionsprodd. zu gewinnen. Diese sind aber unbeständig u. schwer isolierbar, so daß im allgemeinen nur indirekte Beweise ihrer B. erhalten wurden. — Die Nitrierung des Anthrons zu Nitroanthron könnte auf direkter Substitution eines mobilen H beruhen, wahrscheinlicher aber auf vorheriger Enolisierung zu Anthranol, B. eines Additionsprod. mit  $HNO_3$  u. folgendem Verlust von W. Für den Übergang über die Enolform spricht nicht nur die B. des Nitroanthrons aus den Anthranoläthern, sondern auch, daß es sehr leicht bei Behandlung von Anthranylacetat mit  $HNO_3$  entsteht. Es ergab sich ferner, daß Phenylanthron (I.), das nach dem Mangel von Fluorescenz in seiner k. Essigsäurelsg. wenigstens bei Zimmertemp. sehr geringe Enolisierungstendenz hat, in Essigsäure suspendiert, von konz.  $HNO_3$  nicht angegriffen wird, während das enol. Phenylanthranylacetat (II.) dabei leicht unter B. eines Gemisches von Phenylnitroanthron (III.) u. Phenylloxyanthron (IV.) reagiert. Da II. in meso-Stellung keinen ersetzbaren H hat, kann die Nitrierung nur durch eine Additionsrk. erfolgen. Ähnlich verhält es sich mit der Nitrierung von Methyl- u. Phenylanthranylmethyläther (V.), die sehr leicht Methyl- u. Phenylnitroanthron (VI.) liefern, während nach vorheriger Demethylierung des ersten mit  $H_2SO_4$  in Essigsäurelsg. nur Anthrachinon neben harziger Substanz (wahrscheinlich unverändertem Methylanthron) resultierte. In den beiden ersten Fällen löste sich der in k. Essigsäure suspendierte Äther während des Zusatzes von  $HNO_3$ , dann krystallisierten erst (nach einigen Min.) die Nitroverb. (VI.), in denen die  $NO_2$ -Gruppe, ähnlich wie im Nitroanthron selbst, sehr locker gebunden ist. Die Phenylverb. geht bei Kochen mit Essigsäure in IV.



über. — *Phenylanthron* wurde besser als nach dem bisherigen Verf. durch Kondensation von Bromanthron mit Bzl. in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  hergestellt. Zur Darst. von Derivv. ist diese Methode aber nicht allgemein verwendbar. So geht die Rk. schon mit Toluol viel schwerer vor sich (das entstehende *Tolylanthron* konnte nicht rein erhalten werden, wohl aber *Tolylanthranylacetat*), u. mit Xylol u. Naphthalin entstanden nur harzige Prodd. Die Red. von Phenylanthron zu *Phenylanthracen* geht sehr leicht mit Zn-Staub u.  $\text{NH}_3$ , während mit Zn-Staub u.  $\text{HCl}$  *Diphenyldianthranyl* entsteht (vgl. BARNETT u. MATTHEWS, Journ. Chem. Soc. London 123. 380; C. 1923. I. 1225). Der Unterschied ist auf primäre Enolisation im ersten Falle zurückzuführen. Wahrscheinlich hängt auch das abnorme Verh. der Bz-Chloranthrone bei der Red. (vgl. vorst. Ref.) mit ihrer verschiedenen Tendenz zur Enolisierung zusammen. — Phenylanthracen wird leicht, ohne daß ein Zwischenprod. isoliert werden konnte, durch  $\text{HNO}_3$  in *9-Nitro-10-phenylanthracen*, zu Phenyl-oxyanthron oxydierbar, verwandelt.

Versuchsteil. *Phenylanthranylacetat* (II.) wird besser als nach v. BAEYER u. SCHILLINGER (LIEBIGS Ann. 202. 58 [1880]) aus Phenylanthron bei Erhitzen mit Pyridin u.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$  auf dem Wasserbade dargestellt. — *Phenylanthranylmethyläther*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$  (vgl. V.), aus Phenylanthron in sd. A. durch abwechselnde Zugabe von kleinen Mengen  $\text{KOH}$  u. p-Toluolsulfosäuremethylester, blaßgelbe Nadeln (aus Gemisch von A. u.  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ), F. 161—163°, fast unl. in A., l. in h.  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  u. Essigsäure mit starker violetter Fluorescenz. — *Phenylanthronylpyridiniumbromid*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{ONBr}$ ; Phenylanthron, in h. Pyridin gel., in Kältemischung schnell abgekühlt, dann langsam mit Br versetzt. Farblose Krystalle, F. 101—102° zu roter Fl., all. in W. u. A.; die wss. Lsg. trübt sich bald durch B. von *Phenyl-oxyanthron*, F. 214°, bei Kochen mit A. entsteht *Phenyläthoxyanthron*, F. 156—157°. — *9-Nitro-10-phenylanthracen*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$ , gelbe Krystalle (aus Essigsäure), ll. in  $\text{CS}_2$ , Chlf., Bzl., mäßig l. in Ä., am Lichte schnell rot, macht aus KJ in sd. Eg. kein J frei. — *Diphenyldianthranyl*,  $\text{C}_{46}\text{H}_{36}$ , gelbes Krystallpulver, bis 300° nicht geschm., Lsgg. zeigen intensive violette Fluorescenz. — *Tolylanthranylacetat*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , gelbes Krystallpulver (aus A.), F. 163—164°, ll. in den meisten Lösungsm. mit starker blauvioletter Fluorescenz, scheint mit Zn-Staub u.  $\text{HCl}$  in sd. Eg. *Ditolyldianthranyl* zu geben, das aber nicht rein erhalten wurde. — *Anthranylacetat* hat, wenn rein, F. 136°. — *Methylnitroanthron*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  (vgl. VI.), farblose Krystalle (aus  $\text{CS}_2$ ), ll. in Chlf. u.  $\text{CS}_2$ , zl. in Eg. u. Ä., wl. in PAe., in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  smaragdgrüne Lsg., durch einen Tropfen  $\text{HNO}_3$  rot. Essigsäure Lsg. macht J aus KJ frei. — *Phenylnitroanthron*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$ , farblose Krystalle (aus  $\text{CS}_2$  + PAe.), F. 115—116°, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blutrote Lsg., durch wenig  $\text{HNO}_3$  nicht verändert. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2631—42. 1923. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.) SPIEGEL.

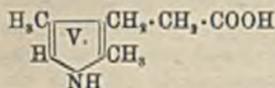
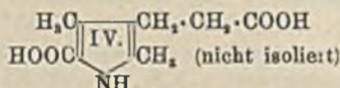
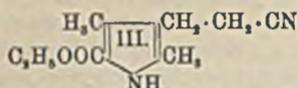
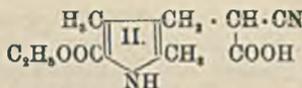
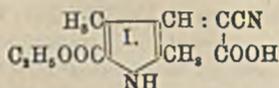
W. E. Kaufmann und Roger Adams, *Platinoxid als Katalysator bei der Reduktion organischer Verbindungen*. IV. *Reduktion von Furfurol und seinen Derivaten*. (III. vgl. ADAMS u. SHRINER, S. 281.) Bei der katalyt. Red. von Furfurol in alkoh. Lsg. bei Anwendung von Platinoxid entsteht durch Absorption von 1 Mol.  $\text{H}_2$  in quantitativer Ausbeute *Furfurylalkohol*. Reduziert man weiter, so werden im ganzen, je nach den Bedingungen, 3,2 bis 4,3 Moll.  $\text{H}_2$  aufgenommen unter B. von *Tetrahydrofurfurylalkohol*, *Pentandiol-1,2*, *Pentandiol-1,5* u. *n-Amylalkohol*. Aus 600 g Furfurol erhielten Vf. von den genannten 4 Verb. in nicht reiner Form folgende Mengen: 60, 222, 131 u. 51 g. — Platinoxid aus reiner  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  erwies sich als sehr unwirksam. Auf Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  nimmt die Geschwindigkeit der Red. bis zu einem Maximum zu, um dann wieder abzunehmen. Die vergiftende Wrkg. einer größeren Menge  $\text{FeCl}_3$  zeigt sich stärker bei der Red. der Äthylenlücken im Furanring, als bei der Red. der Aldehydgruppe. Die Menge  $\text{FeCl}_3$ , welche bei einer bestimmten Menge Katalysator am stärksten beschleunigte,

bewirkte die gleiche Geschwindigkeit der Red. bei Anwendung der doppelten Menge Katalysator, A. u. Aldehyd; bei Anwendung von 25 u. 50 g Furfurol, 75 u. 160 ccm A. u. 0,5 u. 1 g Platinoxid betrug diese Menge  $\text{FeCl}_2$  1,2 ccm einer 0,1-n. Lsg. — Ist ein Katalysatorpräparat mehrere Male gelöst u. wieder als Oxyd gefällt worden, so hat sich dabei eine solche Menge Verunreinigung angesammelt, daß es ohne Zusatz von  $\text{FeCl}_2$  sich bei der Red. von Furfurol als wirksam erweist; allerdings war die Reduktionsgeschwindigkeit nicht halb so groß, als bei Zusatz von  $\text{FeCl}_2$ . — Für die Reaktivierung des Katalysators eignet sich  $\text{O}_2$  besser als Luft. — An Derivv. des Furfurols wurden reduziert: *Brenzschleimsäure* u. ihr Äthylester,  $\beta$ -Furfurylacrylsäure zu Tetrahydrofurfurylpropionsäure, Furoin zu den beiden stereoisomeren Dioxy-1,2-di(tetrahydrofurfuryl)-1,2-äthanen, Furalaceton zu Tetrahydrofurfuryl-1-butanon-3 u. Tetrahydrofurfuryl-1-butanol-3, Furalacetophenon zu Tetrahydrofurfuryl-1-phenyl-3-propanon-3 u. Tetrahydrofurfuryl-1-phenyl-3-propanol-3.

Experimentelles. Red. Man gibt das Platinoxid in das Reaktionsgefäß u. schwemmt es in wenig W. auf, fügt dann die gleiche Menge A. hinzu u. schüttelt  $\frac{1}{2}$ —2 oder 3 Min. mit  $\text{H}_2$ ; dann erst setzt man die alkoh. Lsg. hinzu. Die erste Reaktivierung nimmt man 1 Stde. nach dem Beginn der Red. vor, die nächsten je nach der Geschwindigkeit der Red. nach je 1 oder 2 oder mehr Stdn. Das Gefäß wird nach dem Evakuieren 10 Min. mit  $\text{O}_2$  oder Luft geschüttelt, wieder evakuiert u. mit  $\text{H}_2$  gefällt. Die Red. wird bei 1—2 at Druck durchgeführt. Bei der Reaktivierung mit  $\text{O}_2$  hat das Reaktionsgemisch während der ganzen Dauer der Red. infolge der Reaktionswärme eine Temp. von 50—60°. — *n*-Amylalkohol,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ . Aus 600 g Furfurol durch sorgfältige Fraktionierung 5 g,  $\text{Kp.}_{761}$  137—139°,  $n_D^{15} = 1,4114$ ;  $D_{20}^{30} = 0,8266$ . — Tetrahydrofurfurylalkohol.  $\text{Kp.}_{748}$  177—178°,  $n_D^{19} = 1,4502$ ;  $D_{20}^{30} = 1,0514$ . — Pentandiol-1,2,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ .  $\text{Kp.}_{751}$  210,5—211,5°,  $\text{Kp.}_s$  99—100°;  $n_D^{19} = 1,4412$ ;  $D_{20}^{30} = 0,9802$ . — Diacetat,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ .  $\text{Kp.}_{748}$  219—220°;  $\text{Kp.}_s$  103 bis 104°;  $n_D^{20} = 1,4202$ ;  $D_{20}^{30} = 1,0148$ . — Pentandiol-1,5,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ .  $\text{Kp.}_{751}$  237 bis 239°;  $\text{Kp.}_s$  119—120°;  $n_D^{20} = 1,4499$ ;  $D_{20}^{30} = 0,9939$ . Wasserklare Fl., mischbar mit W., A. u. Ä. — Diacetat,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ .  $\text{Kp.}_{748}$  241,5—243,5°;  $\text{Kp.}_s$  122—123°;  $n_D^{19} = 1,4261$ ;  $D_{20}^{30} = 1,0296$ . — Furfurylalkohol. 200 g Furfurol in Anteilen von 50 g bei Anw. von 1 g Katalysator. 180 g.  $\text{Kp.}_{754}$  168—170°;  $n_D^{20} = 1,4828$ ;  $D_{20}^{30} = 1,1357$ . — Tetrahydrobrenzschleimsäure.  $\text{Kp.}_{14}$  131—132°;  $n_D^{19} = 1,4585$ ;  $D_{20}^{30} = 1,1933$ . — Äthylester,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Öl von angenehmem, fruchtartigem Geruch,  $\text{Kp.}_{11}$  82°;  $n_D^{18} = 1,4455$ ;  $D_{20}^{30} = 1,0792$ . Unl. in W., l. in A. u. Ä. — Tetrahydrofurfurylpropionsäure.  $\text{Kp.}_4$  135—137°;  $n_D^{19} = 1,4562$ ;  $D_{20}^{30} = 1,1155$ . — Dioxy-1,2-di(tetrahydrofurfuryl)-1,2-äthan A u. B,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Prod. A. Die aus dem Öl abgeschiedenen Kristalle aus 95%ig. A. umkristallisiert, F. 167°. Ll. in W. u. A., wl. in Bzl., Ä. u. Essigester. — Prod. B.  $\text{Kp.}_s$  147—148°; F. 75°. Ll. in A. u. W., leichter l. in Bzl., Ä. u. Essigester aus A. — Tetrahydrofurfuryl-1-butanon-3,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Wasserklare Fl. von angenehmem Geruch, die sich beim Stehen allmählich gelb färbt.  $\text{Kp.}_s$  81°;  $n_D^{19} = 1,4459$ ;  $D_{20}^{30} = 0,9815$ . Unl. in W., ll. in A. u. Ä. — Tetrahydrofurfuryl-1-butanol-3,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ .  $\text{Kp.}_s$  93—94°;  $n_D^{19} = 1,4546$ ;  $D_{20}^{30} = 0,9774$ . Unl. in W., l. in A. u. Ä. — Tetrahydrofurfuryl-1-phenyl-3-propanon-3,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ .  $\text{Kp.}_s$  153 bis 154°;  $n_D^{20} = 1,4885$ ;  $D_{20}^{30} = 1,0913$ . Unl. in W., l. in A. u. Ä. — Tetrahydrofurfuryl-1-phenyl-3-propanol-3,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .  $\text{Kp.}_s$  167—168°;  $n_D^{20} = 1,5245$ ;  $D_{20}^{30} = 1,0601$ . Unl. in W., l. in A. u. Ä. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3029—44. 1923. Urbana [Ill].)

SONN.

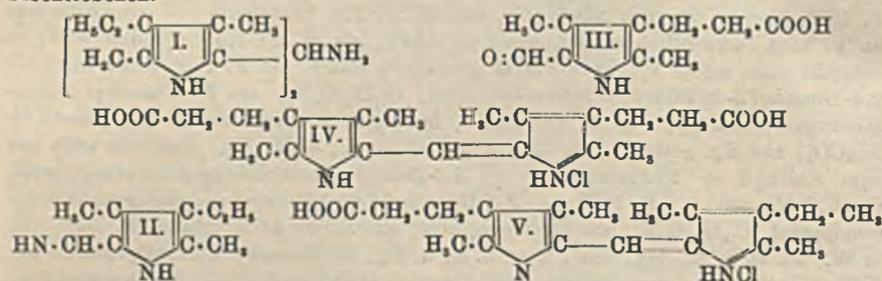
Hans Fischer und Bernhard Weiß, *Synthese der Kryptopyrrolcarbonsäure*. (I. Mitteilung über Aufbau der sauren Spaltprodukte des Blutfarbstoffs.) Die Synthese der Kryptopyrrolcarbonsäure (V.) gelang, ausgehend von 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3- $\omega$ -cyan- $\omega$ -carboxyvinylpyrrol (I.), über die durch Formeln I.—V. dargestellten Verbb.



Versuche. 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3- $\omega$ -cyan- $\omega$ -carboxyvinylpyrrol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$  (I.), durch Kondensation von 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrrol-3-aldehyd mit Cyanessigester bei Ggw. von Essigsäureanhydrid; aus A. gelbe Nadeln, F. 239°, ll. in h., wl. in k. Eg. u. Aceton. — 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3- $\omega$ -cyan- $\omega$ -carboxyläthylpyrrol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$  (II.), aus alkal. Lsg. des vorigen durch Hydrierung oder durch Red. mit Na-Amalgam; die Hydrierung wird vollständig, wenn man nach Aufhören der ersten raschen  $\text{H}_2$ -Aufnahme die Lsg. mit verd.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ansäuert; aus h. W. F. 184°. — 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-propionsäurenitril,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  (III.), aus II. durch Erhitzen im Vakuum; aus A. oder W. F. 134°. — Kryptopyrrolcarbonsäure: aus III. + sd. 50%ig. KOH (bis kein  $\text{NH}_3$  entweicht) erhält man beim Ansäuern Verb. IV. (nicht kristallisiert zu erhalten), die durch sd. Eg.-HJ in V. übergeht; isoliert als Pikrat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_6$ , F. 153°, hieraus die freie Säure (V.), aus W. F. 120° (unscharf). — Die Ausbeute an V. wird beträchtlich erhöht, wenn II. direkt mit sd. Eg.-HJ behandelt wird; es entsteht dann sofort V.; über Pikrat gereinigte Säure hat F. 138° (statt 142°). — 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-nitrovinylpyrrol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrrol-3-aldehyd in A. +  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  bei Ggw. von salzsaurem Methylamin +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; aus Eg. gelbe M, F. 231–232°, wl. in A., Chlf., Eg. Entsteht auch aus dem Aldehyd + Nitroessigsäure. — 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-nitrovinylpyrrol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus A., F. 165°. — 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3- $\omega$ -cyan- $\omega$ -carbäthoxyvinylpyrrol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus Cyanessigester; aus A. weiße Krystalle, F. 165°, unl. in W., wl. in k. A., Eg., Chlf., l. in h. A. u. Eg., Ehrlichehe Aldehydprobe in der Kälte schwach, h. stark positiv; mit Alkalien Gelbfärbung. — 2,4-Dimethyl-3- $\omega$ -cyan- $\omega$ -carbäthoxyvinylpyrrol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus 2,4-Dimethylpyrrol-3-aldehyd; aus A., F. 121°, wird durch sd. KOH zum Aldehyd,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{ON}$ , aufgespalten. — 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5- $\omega$ -cyan- $\omega$ -carbäthoxyvinylpyrrol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus A. gelbe Krystalle, F. 153°. — 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5- $\omega$ -cyan- $\omega$ -carbäthoxyvinylpyrrol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus A. gelbe Krystalle, F. 174°. — 2,4,5-Trimethyl-3- $\omega$ -cyan- $\omega$ -carbäthoxyvinylpyrrol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , dunkelgelbe Krystalle, F. 147°. — 2,4-Dimethylpyrrol-3-aldehyd-5-carbonsäure,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ , aus nachstehender Verb. mit sd. KOH; aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt, weißer Nd, F. 230°. — 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3- $\omega$ -cyan- $\omega$ -carbäthoxyäthylpyrrol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$  (Ester von II.), aus der entsprechenden Vinylverb. in A. durch katalyt. Hydrierung, aus A. weiße Nadeln, F. 131°. — 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-dicyanvinylpyrrol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ , aus Malodinitril, aus A. F. 214°. — 2-Äthyl-3-propionyl-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus 12 g Acetessigester in 145 ccm Eg. mit konz. Lsg. von 7,6 g  $\text{NaNO}_2$  versetzt, 11 g Dipropionylmethan zugegeben, im Laufe 1 Stde. 38 g Zn-Staub eingetragen, mehrere Stdn. auf Wasserbad erhitzt, dann in k. W. filtriert; weiße Nadelchen, F. 112°, färbt sich durch Luft- $\text{O}_2$  schnell gelbbraun. — Durch Erhitzen von 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-cyanacetylpyrrol mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3$  auf 240° (Sidn.) wird bei Wasserdampfdest. ein Öl erhalten, das Pyrrolrkk. zeigt; mit Pikrinsäure entsteht ein Pikrat, mit Diazolsg. ein Farbstoff mit F. 166° (Azofarbstoff des 2,4-Dimethylpyrrols). — 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-pyrrylglyoxylsäureester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrrol in

Ä. + Cyankohlensäuremethylester + gasförmige HCl; aus A. F. 133°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 602—9. München, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

Hans Fischer und Max Schubert, *Synthetische Versuche mit Blutfarbstoffspaltprodukten und Komplexsalzbildung bei Dipyrrolylmethenen*. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1202; C. 1923. III. 52.) Die in voriger Arbeit mitgeteilte Synthese des *Kryptopyrrols* läßt sich vereinfachen, indem man ein Gemisch von Hydrazinhydrat u.  $C_2H_5ONa$  auf 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxyppyrol bei 180° einwirken läßt. — Bei Einw. von HCN auf Kryptopyrrol entsteht neben dem *Amin* I. auch das *Imin* II., bei der Verseifung gibt II. *Kryptopyrrolaldehyd*, aus I. entsteht hierbei kein Aldehyd; sein Semicarbazon bildet sich jedoch bei Einw. von salzsaurem Semicarbazid auf I. — Auch aus *Hämopyrrol* wurde mit HCN ein *Amin* u. *Imin* erhalten, die sich ebenso wie die vorigen verhielten. Hämopyrrolaldehyd gibt durch Einw. konz. HCl das Chlorhydrat des schon früher dargestellten *Hämopyrrolmethens* (vgl. FISCHER u. EISMAYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2019; C. 1914. II. 633). Der aus Kryptopyrrolcarbonsäure über das Aldimin dargestellte *Kryptopyrrolcarbonsäurealdehyd* (III.) gibt mit HCl das *Methen* IV., mit Kryptopyrrol + konz. HCl *Methen* V., ident. mit der aus Kryptopyrrolaldehyd + Kryptopyrrolcarbonsäure erhaltenen Verb.; die bas. Komponente muß sich demnach bei dieser letzten Rk. in die Pyrrolidenform umwandeln. — Die im Versuchsteil beschriebenen Komplexsalze von Methenen gleichen den früher (I. c.) beschriebenen.



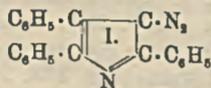
Versuche. *Kryptopyrrol*, verbesserte Darst. vgl. oben. — *Imin des Kryptopyrrolaldehyds* (II.) entsteht neben *Dikryptopyrrolylmethylamin* (I., vgl. I. c.) bei Zusatz von NaOH zum Einwirkungsprod. von HCN + Kryptopyrrol, aus äth. Mutterlauge isoliert als *Pikrat*,  $C_{15}H_{17}O_7N_5$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 205°. Behandlung von I. mit sd. verd. NaOH lieferte harzige M.; mit Semicarbazid entsteht das *Semicarbazon des Aldehyds*. — 2,3-Dimethyl-4-äthyl-5-chloracetylpyrrol,  $C_{10}H_{14}ONCl$ , aus Hämopyrrol in Chlf. + Chloracetonitril + HCl Gas; aus A. F. 140°. — 2,3-Dimethyl-4-äthyl-5-dimethylaminoacetylpyrrol,  $C_{14}H_{20}ON_2$ , aus vorigem +  $(CH_3)_2NH$  durch Zusatz von NaOH, Nadeln, F. 73°. — *Imin des Hämopyrrolaldehyds*, B. analog II.; *Pikrat*,  $C_{15}H_{17}O_7N_5$ , aus A. Zers. ab 195°, F. 200°. — 2,3-Dimethyl-4-äthyl-5-formylpyrrol (*Hämopyrrolaldehyd*),  $C_9H_{13}ON$ , aus W., F. 85°. — *C-Dihämopyrrolmethylamin* (*Aminodihämopyrrolylmethan*),  $C_{17}H_{17}N_3$ , aus dem in Ä. unl. Rückstand des vorigen Imins, Nadeln, F. 150°. — *Semicarbazon des Hämopyrrolaldehyds*,  $C_{10}H_{16}ON_4$ , aus Chlf. F. 195°, swl. in W., Lg. u. PAe., wl. in A. u. Chlf. — *Bis-2,3-dimethyl-4-äthylpyrrolylmethenchlorhydrat*,  $C_{17}H_{23}N_2Cl$ , aus Hämopyrrolaldehyd + konz. HCl; aus Chlf. + Lg. violettrote Krystalle, F. 215°. — *Aldiminchlorhydrat des Hämopyrrolcarbonsäuremethylesters*,  $C_{11}H_{16}O_2N_2Cl$ , aus Phonopyrrolcarbonsäureester + HCN + gasförmige HCl, aus sd. W. Nadeln, F. 173°. — *Iminchlorhydrat des Kryptopyrrolcarbonsäurealdehyds*,  $C_{10}H_{14}O_2N_2Cl$ , aus A.-Ä. Nadeln, F. 208°. — 2,4-Dimethyl-5-formyl-3-propionsäurepyrrol (*Kryptopyrrolcarbonsäurealdehyd*),

$C_{10}H_{15}O_2N$  (III.), aus vorigem + sd. NaOH, aus W. gelbbraune Nadeln, F. 151°, Aldehydrk. mit Ehrlichschem Reagens in der Kälte negativ, beim Erhitzen stark positiv; *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{16}O_2N_4$ , aus A. Nadelbüschel, F. 223°. — *Bis-2,4-dimethyl-3-propionsäurepyrrylmethenchlorhydrat*,  $C_{19}H_{26}O_4N_2Cl$  (IV.), aus dem Aldehyd + sd. verd. HCl, aus A. rote Nadeln, F. 235°. — *2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrylmethenchlorhydrat*,  $C_{18}H_{25}O_2N_2Cl$  (V.), aus dem Aldehyd + sd. konz. HCl, aus h. Chlf. + PAe. rotbraune Nadeln, F. 215°.

Mit Fritz Schubert. *Komplexsalze des Bis-2,4-dimethyl-3-carbäthoxypyrrylmethens*: *Cu-Salz*,  $C_{28}H_{46}O_8N_4Cu$ , aus A. Blättchen, in durchfallendem Licht rot in tiefgrünem Oberflächenglanz, ll. in Aceton, Chlf., Ä. u. PAe.; kein Nd. mit  $H_2S$  oder  $(NH_4)_2S$ ; aceton. Lsg. zeigt Absorptionsstreifen bei  $\lambda$  540,3—528,8 in konz. Lsg. von  $\lambda$  637,4—617,6. — *Ni-Salz*,  $C_{28}H_{46}O_8N_4Ni$ , aus A. grünschillernde Nadeln, in durchfallendem Licht braunrot, aus Aceton Zers. bei ca. 200°, ll. in Chlf. PAe., Ä., l. in Aceton, wl. in A.; unklarer Streifen bei  $\lambda$  532,1—522,3. — *Co-Salz*,  $C_{28}H_{46}O_8N_4Co$ , aus A. prismat. Nadeln von grünem Oberflächenglanz, aus Aceton Zers. bei ca. 220°, ll. in Aceton, Ä., Chlf., Bzl., wl. in PAe., schwacher Streifen bei  $\lambda$  604,5—596,8 u.  $\lambda$  521—510,6; stark verd. Lsg. zeigt schwachrote Fluorescenz. — *Zn-Salz*,  $C_{28}H_{46}O_8N_4Zn$ , aus A. orangefarbene, gelb fluoreszierende Krystalle, Zers. bei ca. 220°, ll. in Aceton, Chlf., A. u. PAe.; aceton. Lsg. Streifen bei  $\lambda$  515,4 bis 506,9. — *Komplexsalze des Bis-2,4-dimethylpyrrylmethens*: *Ni-Salz*,  $C_{28}H_{30}N_4Ni$ , aus A. grünschillernde Krystalle, u. Mk. braune, hexagonale Blättchen, F. 218° (Zers.), ll. in Chlf., Aceton u. Ä. mit braunroter Farbe. — *Co-Salz*,  $C_{28}H_{30}N_4Co$ , aus A. grün schillernde Krystalle, alkoh. Lsg. zeigt verwaschenen Streifen bei  $\lambda$  560,8—548. — *Zn-Salz*,  $C_{28}H_{30}N_4Zn$ , aus A. rote, lebhaft fluoreszierende Nadeln, ll. in Ä., Aceton, Chlf., scharfer Streifen bei  $\lambda$  508,0—501,7. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 610—17. München, Techn. Hochschule.)

HABERLAND.

F. Angelico und F. Monforte, *Untersuchungen über die Pyrrole*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 41. II. 378; C. 1912. I. 731.) *Diazotriphenylpyrrol* (I) gibt mit  $HNO_3$  (D. 1,4) unter schwachem Erwärmen die *Dinitroverb.*  $C_{22}H_{12}N_6O_4$ , aus Eg. gelbe Krystalle vom F. 185°; mit einem Gemisch von  $HNO_3$  (D. 1,4) u. konz.  $H_2SO_4$  bei Zimmertemp. eine isomere *Dinitroverb.*  $C_{22}H_{12}N_6O_4$ , aus Eg. orangefarbene Krystalle vom F. 110°, fast unl. in A. — *Diazotriphenylpyrrol* wird in A. mit Pd-Schwärz u.  $H_2$  bei 40° zu *Triphenylpyrrolin*,  $C_{23}H_{19}N$ , red.; aus A. F. 139°. Hydrazin entsteht dabei nicht. — Im direkten

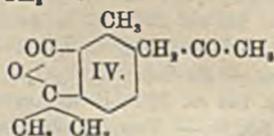
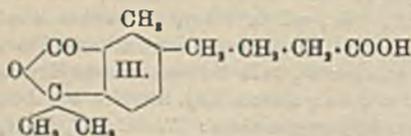
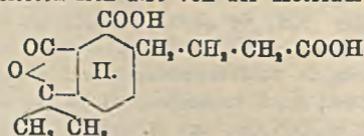
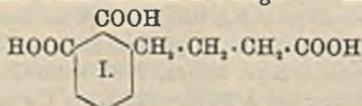


Sonnenlicht färbt sich Diazotriphenylpyrrol bald braun. Der N-Gehalt sinkt auf 7,59%, der F. von 158 auf 138°. Durch Extraktion dieses Prod. mit A. sinkt der N-Gehalt noch bis auf 6,44%. — *Isonitrosoderiv. der  $\alpha, \alpha'$ -Diphenylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure*,  $C_{17}H_{13}O_2N_2$ , aus  $\alpha, \alpha'$ -Diphenylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure mit Amylnitrit u. Na-Äthylat; aus Eg. goldgelbe Schüppchen vom F. 212° (Zers.). — Bei der Red. desselben mit  $(NH_4)_2S$  bei Zimmertemp. wird bereits  $CO_2$  abgespalten, u. es entsteht  *$\beta$ -Amino- $\alpha, \alpha'$ -diphenylpyrrol*,  $C_{16}H_{14}N_2$ , aus A. oder Bzl. gelbliche Kryställchen vom F. 186°. Zeigen in Lsg. eine amethystfarbige Fluorescenz. Daraus *Diazodiphenylpyrrol*,  $C_{16}H_{11}N_3$ , aus A. rote Krystalle vom F. 122°. (Gazz. chim. ital. 53. 795—800. 1923. Messina, Univ.)

OHELE.

F. Angelico und F. Monforte, *Untersuchungen über Pikrotinketon und über Pikrotinsäure*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 42. II. 540; C. 1913. I. 533.) Das bei der Einw. von HJ auf Pikrotoxin oder Pikrotin entstehende *Pikrotinketon*,  $C_{14}H_{16}O_2$ , liefert mit Amylnitrit u. Na-Äthylat eine *Isonitrosoverb.*,  $C_{14}H_{15}NO_2$  (soll wohl heißen  $C_{14}H_{15}NO$ , D. Ref.), aus  $Na_2CO_3$ -Lsg. mit  $CO_2$  gefällt, hellgelbes Pulver vom F. 215° (Zers.). Läßt sich mit  $(NH_4)_2S$  zum entsprechenden Amin reduzieren. Mit  $NH_4OH$  entsteht ein *Dioxim*,  $C_{14}H_{16}O_2N_4$  (soll wohl heißen  $C_{14}H_{16}O_4N_2$ , D. Ref.),

aus W. Nadelchen, F. 232° (Zers.). Daraus geht hervor, daß in dem Pikrotinketon die Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{CO}-$  enthalten ist. — Die *Pikrotinsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , spaltet bei der Kalischmelze (Temp. bis 280°) Aceton ab u. liefert eine zweibas. Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , aus W. oder Bzl. Nadelchen vom F. 132°. Ag-Salz,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ag}_2$ , aus W. Kristalle. — Die früher bei der Oxydation von Pikrotinsäure erhaltene *Pikrotinphthaldicarbon-säure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , liefert bei der Kalischmelze ebenfalls unter Acetonabspaltung eine dreibas. Säure vom F. 153° (nicht analysiert), die mit Resorcin zu einem Fluorescein kuppelt u. daher 2 o-ständige COOH Gruppen enthalten muß. Vf. erteilen ihr Konst. I, woraus für Pikrotinphthaldicarbon-säure Formel II, für Pikrotinsäure III. u. für Pikrotinketon IV. folgt. — III. u. IV. leiteten sich also von der Ketosäure



R- $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  ab. Zur Feststellung, ob die Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{CO}-$  auch im *Pikrotin* enthalten ist, wurde dieses mit Amylnitrit u. Na-Äthylat behandelt, wobei jedoch kein Isonitrosoderiv. gefaßt werden konnte, sondern nur 2 N-freie Säuren, die eine,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$  oder  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , ist fast unl. in W., aus viel A. Kryställchen, F. 330° (wobei sie sublimieren), u. gibt mit Resorcin ein Fluorescein. Die andere Säure vom F. 95° ist ll. in W., daraus seidige Nadelchen, hat die Zus. C 54,29%, H 7,58%, Rest O. (Gazz. chim. ital. 53. 800—7. 1923. Messina, Univ.)

**Hans Lindemann**, *Zur Chemie des Carbazols*. (Vgl. STEVENS u. TUCKER, Journ. Chem. Soc. London 123. 2140; C. 1923. I. 1523.) Vf. stellt aus *Carbasol* mit  $\text{NaNO}_2$  die *9-Nitrosoverb.* her, nitriert diese mit  $\text{HNO}_3$  u. spaltet dann die Nitrosogruppe ab. Es entsteht zu 70—75% *3-Nitrocarbazol* vom F. 214°, zu ca. 4% ein *1-Nitrocarbazol*, gelbe Nadeln aus Eg., F. 187°. Das erste gibt bei Red. ein Aminocarbazol, das ident. ist mit dem nach ULLMANN (LIEBIGS Ann. 332. 99; C. 1904. I. 1570) aus 1-Phenyl-5-aminobenzotriazol entstehenden. Der von ZIERSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3797; C. 1909. II. 1750) als 1-Nitrocarbazol angesprochene Stoff vom F. 164° muß also das 2- oder 4-Deriv. sein. — Nitrierte u. halogenierte Carbazole lassen sich am N alkylieren. Aus 3-Nitrocarbazol entsteht *3-Nitro-N-äthylcarbazol*; diese Konst. wurde von DELÉTRA u. ULLMANN (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 17. 90; C. 1904. I. 1570) einem 2-Amino-4-nitro-N-äthyl-diphenylamin über die Diazoniumverb. erhaltenen Stoffe mit anderen Eigenschaften zuerteilt. Ein Versuch zur Aufklärung ergab, daß die Synthese von DELÉTRA u. ULLMANN nicht reproduzierbar war, ebensowenig bei dem Methylhomologen.

*3-Nitro-9-methylcarbazol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus 3-Nitrocarbazol in A. u. 20% ig. KOH mit Dimethylsulfat. Strohgelbe Nadeln aus Eg., F. 173°. — *3-Nitro-9-äthylcarbazol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ . Gelbe Nadeln aus A., F. 128°. L. in A., Eg., Bzl., wl. in Lg. — *3-Amino-9-methylcarbazol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Grauweisse Nadelchen aus Bzl., F. 174°. *Acetylverb.*  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ . Weiße Nadeln aus Bzl., F. 210°. *Benzoylverb.*  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ . Weiße Nadeln aus verd. A., F. 211°. — *3-Amino-9-äthylcarbazol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ , weiße verfilzte Nadeln aus Lg., F. 113—114°. *Acetylverb.*  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ , bläulichweiße Nadeln aus A., F. 190°. — *Benzoylverb.*  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ , weiße Nadeln aus Bzl., F. 180°. — *2-Amino-4-nitro-N-methyldiphenylamin*, aus der entsprechenden Dinitroverb. mit

$\text{Na}_2\text{S}$  in A. Rote Krystalle, F.  $76^\circ$ . — 2-(Phenylmethylamino)-5-nitrobenzoldiazoniumnitrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_5$ , aus vorigen mit überschüssigem  $\text{NaNO}_2$ . Gelbe Nadeln aus A. oder W.; verpufft bei ca.  $118^\circ$ . Gibt beim Verkothen für sich, mit Cu-Salzen oder Cu-Pulver kein 3-Nitro-N-methylcarbazol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 555—59. Braunschweig, Techn. Hochsch.)

ARNDT.

Theodor Curtius und Paul Alfred Bleicher, *Über das Hydrazid der m-Nitrozimtsäure und sein Verhalten gegen Salpetrigsäure*. Die Ergebnisse der Verss. MUCKERMANNs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3439; C. 1909. II. 1659) haben Vf. bewegt, die Einw. von Hydrazinhydrat auf m-Nitrozimtsäure zu untersuchen. Sie fanden bei der Rk. neben dem m-Nitrozimtsäurehydrazid noch einen zweiten Körper, der sich ebenfalls als primäres Hydrazid einer Nitrozimtsäure erwies, jedoch wesentlich andere Eigenschaften zeigte. CURTIUS u. KENNGOTT (vgl. nachst. Abhandl.) identifizierten ihn als ein zweites isomeres m-Nitrozimtsäurehydrazid.

Experimenteller Teil. m-Nitrozimtsäurehydrazid,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_4 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , Darst. durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Nitrozimtsäure in A., hellgelbe Blättchen aus W. u. A., F.  $139^\circ$ , ll. in h. W. u. A., zwl. in Ä. Rückstand Nitrozimtsäurehydrazid II, hellgelbe Nadeln aus h. A., F.  $198^\circ$ . — m-Nitrozimtsäuredihydrazid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_6 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , Darst. aus dem Hydrazid durch Verreiben mit  $\text{NaHCO}_3$  u. Einw. von Jod, schwachgelb, F.  $279^\circ$  (Zers.), aus Eg. prismat. Nadelchen, äüßerst wl., selbst in h. W., A., Ä., Lg. u. Chlf. — Salzsaures m-Nitrozimtsäurehydrazid I,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_5\text{Cl}$ , schwachgelbe Tafelchen aus A. u. Ä., F.  $212^\circ$  (Zers.), ll. in W. u. h. A., wl. in Ä. — Salzsaures Hydrazid II, farblose Fäden, F.  $256^\circ$  (Zers.). — Benzal-m-Nitrozimtsäurehydrazid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , schwachgelbe Nadelchen aus absol. A., F.  $208,5^\circ$ , ll. in absol. A., fast unl. in Ä. u. W. — Benzalverb. des Hydrazids II, winzige Prismen, F.  $184^\circ$ . — Benzoyl-m-nitrozimtsäurehydrazid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4$ , lange Prismen aus A., F.  $185,5^\circ$ . — Acetessig-ester-m-nitrozimtsäurehydrazid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_4$ , weiße Nadeln aus wenig A. u. Ä., F.  $67,5^\circ$ , ll. in k. organ. Lösungsmm. — m-Nitrocinnamylphenylthiosemicarbazid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4\text{S} = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Darst. aus alkoh. Nitrozimtsäurehydrazidlg. u. Phenylsenfölg., schwachgelbe Tafeln aus A., F.  $147^\circ$ ,

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{NO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \quad \text{CO} \end{array}$  ll. in h. A., wl. in W. — 1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4$  (nebenst. Formel), Darst. durch Diazotieren von wss. Nitrozimtsäurehydrazidchlorhydratlg. mit Nitrit; aus sd. A. gelbe Tafelchen, F.  $108^\circ$ , fast unl.

in Ä., in k. verd.  $\text{NaOH}$  oder  $\text{NH}_3$  l. u. durch Säuren daraus als harzige M. abscheidbar, beim Erhitzen mit W. u. mit A. lebhaftes Schäumen unter Entw. brauner Dämpfe u. Zers. — Ammoniumsalz,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_4$ , bräunliche Tafeln aus h. A., F.  $146^\circ$ ; seine Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  ein rotbraunes Fe-Salz u. mit  $\text{CuSO}_4$  ein blaugrünes Cu-Salz. Mit Pikrinsäure bildet es eine Additionsverb.,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_{11}\text{N}_8$ , gelbe, tafelförmige Krystalle, F.  $107-108^\circ$ . — Silbersalz,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_4\text{Ag}$ , am Licht nachdunkelndes Salz, F.  $134-135^\circ$  (Zers.), verbrennt ohne Verpuffen. — Bariumsalz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ba}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , schwachgelbe Tafelchen, auf Pt-Blech Verglimmen unter Funkensprühen, bei  $260^\circ$  Sintern, bei  $300^\circ$  Verkohlen. — 1-Nitroso-2-äthyl-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$ , Darst. durch Einw. von Jodäthyl auf das Ag-Salz in absol. Ä., Tafeln aus absol. A., F.  $168^\circ$ , ll. in sd. A., wl. in k. A. oder Ä. — 3-m-Nitrophenyl-4-brom-5-pyrazolon,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ , Darst. durch Einw. von Br auf Nitrosnitrophenylpyrazolidon in Eg., gelbe Tafeln aus 66%ig. A., F.  $188^\circ$ . — 3-m-Nitrophenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon, durch Kochen des Pyrazolidons mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder mit absol. A., dunkelorange Nadelbüschel, F.  $217^\circ$ , ll. in w.  $\text{NaOH}$  oder  $\text{NH}_3$ , daraus durch Säuren wieder fällbar. (Journ. f. prakt. Ch. 107. 86—98. Heidelberg, Univ.)

GRYGER.

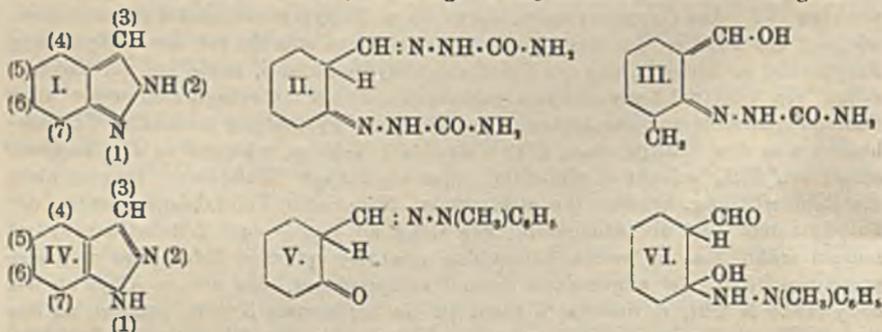
Theodor Curtius und Erwin Kennigott, *Über das Azid der m-Nitrozimtsäure*. Das von CURTIUS u. BLEICHER (vgl. vorst. Ref.) gefundene Nitrozimtsäurehydrazid II wurde von Vff. auf sein Verh. gegen  $HNO_3$  untersucht, das echte Azid der m-Nitrozimtsäure dargestellt u. über dasselbe der Abbau zu Nitrophenylacetaldehyd durchgeführt. Die Hydrazide I u. II ineinander umzuwandeln gelang nicht. — m-Nitrozimtsäureazid,  $C_9H_8O_3N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot N_3$ , Darst. aus Hydrazid oder dem Chlorhydrat desselben mit Nitritslg., Rhomben aus Ä., F. 117—118° (Gasentw.), auf dem Spatel Verpuffen, l. in Chlf. u. Ä., unl. in k. A. u. W., nach Erwärmen mit Alkali u. Ansäuern Abspaltung von  $N_2H_2$ , im Rückstand feine Nadeln der m-Nitrozimtsäure vom F. 196°; es ist sehr beständig. — Nitrozimtsäure-p-tolylharnstoff,  $C_{16}H_{16}N_2O_5$ , durch Erwärmen der alkoh. Azidslg. mit p-Toluidin, hellgelbe Nadelbüschel, F. 213—214°. — Beim Digerieren des Azids mit W. entsteht unter  $N_2$ - u.  $CO_2$ -Entw. ein farbloser Körper vom F. 186°, beim Kochen mit  $CH_3OH$  fällt das Methylurethan der m-Nitrozimtsäure,  $C_{10}H_{10}N_2O_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot NH \cdot COOCH_3$ , gelbe Nadeln, F. 140°. — m-Nitrophenylacetaldehyd,  $C_8H_7O_2N$ , durch Kochen des Urethans mit verd.  $H_2SO_4$ , es konnte jedoch nur in geringer Menge isoliert werden, es wurde daher nach starkem Verdünnen der hydrolys. Urethanlg. mit W. u. Zugabe von Na-Acetat durch Versetzen mit m-Nitrobenzhydrazid das Kondensationsprod. des Aldehyds mit dem letzteren dargestellt,  $C_{15}H_{13}N_2O_5$ , farblose Stäbchen aus A., F. 173°. (Journ. f. prakt. Ch. 107. 99—102.) GREYGER.

K. v. Auwers, W. Buschmann und B. Heidenreich, *Über Tetrahydroindazole*. Im Anschluß an frühere Unterss. (vgl. v. AUWERS, BROCHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3880; C. 1923. I. 436) untersuchen Vff. jetzt Indazole, bei denen der N-freie Ring keinen arom. Charakter besitzt, nämlich die aus den Oxymethylen-deriv. hydroaromat. Ketone mit Semicarbazid oder Hydrazin von WALLACH dargestellten Tetrahydroindazole, für die nach den jetzigen Beobachtungen Formel I. den besten Ausdruck gibt. Dargestellt wurden dieselben aus 1-Oxymethylencyclohexanon-2 u. seinen Homologen mit Semicarbazid durch Verseifung des entstehenden Carbonamids. Beim Oxymethylencyclohexanon läßt sich das primäre Semicarbazon nicht fassen, sondern spaltet sofort W. ab zum Tetrahydroindazolcarbonamid, wohl aber mit überschüssigem Semicarbazid das Bisemicarbazon II. Es wurde bewiesen, daß das erste Mol. Semicarbazid an der CO-Gruppe im Ring angreift, u. im Carbonamid die  $CO \cdot NH_2$ -Gruppe in 2-Stellung (I.) steht. Beim 1-Methyl-3-oxymethylencyclohexanon-2 läßt sich auch das n. Oxymethylensemicarbazon (III.) isolieren. Die Tetrahydroindazolcarbonamide existieren in 2 Modifikationen, von denen die labile vom niedrigeren F. beim Erhitzen, sowie durch Mineralsäuren in die stabile von höherem F. übergeht. Bei der W.-Abspaltung aus dem Semicarbazon ohne Erhitzung entsteht die labile Form, beim Erwärmen u. bei Ggw. von freier Mineralsäure dagegen die stabile. Auch die Semicarbazone der Oxymethylenketone treten in verschiedenen Formen auf. Stellungsisomerie ist bei den beiden Formen der Carbonamide sehr unwahrscheinlich, andererseits liegt sicher keine Polymorphie vor; Vff. nehmen daher an, daß die Isomerie räumlicher Natur ist, wie bei den 2-Acylindazolen. Auffallend ist, daß bei den Tetrahydroindazolen diese Isomerie nur bei den Carbonamiden, nicht aber bei anderen 2-Acyl-deriv. beobachtet worden ist. Bei der Kondensation von Oxymethylencyclohexanon mit Phenylhydrazin entsteht nicht, wie mit Semicarbazid, stets das gleiche Prod., sondern meist ein Gemisch des 2-Phenyltetrahydroindazols (nach I.) mit dem 1-Phenyltetrahydroindazol (nach IV.). Von starkem Einfluß auf den Verlauf der Rk.: Mit steigender  $[H^+]$  nimmt, namentlich bei niedriger Temp., die relative Menge der 1-Phenylverb. zu. Beide Verb. können mit Hilfe ihrer Pikrate getrennt werden. Der Einfluß der  $H^+$  zeigt, daß die Claisensche Annahme, nach der bei solchen Rkk. stets das Enolhydroxyl den Angriffspunkt bildet, nicht ausnahmslos gilt. Außerdem ist auch die

Natur des einwirkenden Körpers von Bedeutung. Verss. mit *as.* Methylphenylhydrazin zeigen, daß auch hier Angriff an beiden möglichen Stellen stattfindet. Das Hauptprod. ist das Hydrazon V.; daneben entsteht der anscheinend nicht enolisierte Aldehyd VI. oder die aus ihm durch Oxydation entstehende Säure. Oxymethylenmethylcyclohexanon verhält sich gegen Phenylhydrazin ähnlich, doch zeigt die CO-Gruppe eine größere Reaktionsfähigkeit als im Oxymethylencyclohexanon. Die Alkylierung des Tetrahydroindazols verläuft verschieden: Mit  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  u. Alkali entsteht ein Gemisch von 1- u. 2-Deriv., die über die Pikrate getrennt werden können. Auch aus Oxymethylencyclohexanon u. Benzylhydrazinchlorhydrat bei 0° entsteht ein Gemenge, in dem sogar das 2-Deriv. überwiegen kann. Mit  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  ohne Alkali liefert Tetrahydroindazol bei 100° ebenfalls beide Derivv., bei raschem Erhitzen auf höhere Temp. aber nur 2-Deriv. Mit  $C_6H_5Br$  ohne Alkali (100°) entsteht glatt die 2-Äthylverb., mit Alkali beide Isomeren nebeneinander; bei der Methylierung entsteht auch ohne Alkali stets ein Gemisch, das sich aber nicht scheiden ließ. Aus Oxymethylencyclohexanon u. Methylhydrazinsulfat entsteht überwiegend das 2-Deriv. Im Gegensatz zu diesen Verss. entsteht bei der Methylierung, Äthylierung u. Benzylierung des 7-Methyltetrahydroindazols, sowie bei der Kondensation von 1-Methyl-3-oxymethylencyclohexanon-2 mit Methylhydrazin unter allen Bedingungen stets nur das 2-Alkylderiv. Das zum Pyrazolring o-ständige  $CH_3$  verhindert also den Eintritt eines Alkyls an das 1-N-Atom, während es die Nachbarschaft von  $C_6H_5$  erlaubt u. vielleicht sogar begünstigt. Maßgebend ist also nicht die Raumerfüllung, sondern die elektrochem. Natur oder Valenzbeanspruchung der Substituenten. Bei der Anlagerung von  $CH_3J$  an das 1- oder 2-Methyltetrahydroindazol erhält man in beiden Fällen das gleiche quartäre Salz. Man muß also annehmen, daß, der allgemeinen Formel entsprechend, das zweite Alkyl an das noch freie N tritt, u. daß das J nicht an ein bestimmtes N tritt, sondern an das gesamte Radikal gebunden ist, wobei die Valenzen in der Pyrazolhälfte des Moleküls, soweit sie nicht zur Ringbildung verbraucht werden, sich zum Teil gegenseitig neutralisieren, zum Teil verfügbar bleiben. Genau so verläuft die Anlagerung von  $C_2H_5J$  an die beiden Äthyltetrahydroindazole. Ganz anders verhalten sich die beiden Benzyltetrahydroindazole. Bei der Anlagerung von  $C_6H_5J$  an das 2-Benzylderiv. entsteht die gleiche Verb. wie aus  $C_6H_5 \cdot CH_2J$  u. 2-Äthylderiv., u. ebenso entsteht aus 1-Benzylderiv. u.  $C_2H_5J$  dasselbe quartäre Salz wie aus 1-Äthylderiv. u.  $C_6H_5 \cdot CH_2J$ . Man muß also annehmen, daß sich in diesen Fällen gegen die Regel das neue Halogenalkyl an das bereits substituierte N anlagert. Bemerkenswert ist, daß beide quartäre Salze beim Erhitzen unter Abspaltung von  $C_6H_5 \cdot CH_2J$  2-Äthyltetrahydroindazol liefern. In dem einen Fall tritt also (wie beim Methylpyrazol, l. c.) Wanderung des  $C_6H_5$  vom N<sup>1</sup> zum N<sup>2</sup> ein. Merkwürdig ist, daß das  $C_6H_5$  bei der Anlagerung nicht gleich an das N<sup>2</sup> tritt. Auch das 7-Methyltetrahydroindazol bildet aus 2-Methylderiv. u.  $C_2H_5J$  oder aus 2-Benzylderiv. u.  $CH_3J$  das gleiche quartäre Salz, in dem beide Alkyle am gleichen N stehen u. das unter Abspaltung von  $C_2H_5J$  das 2-Methylderiv. zurückliefert. Die bisherigen Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Affinitätsverteilung im Pyrazolring u. die Valenzbeanspruchung der verschiedenen Radikale bei diesen Rkk. eine entscheidende Rolle spielen. Auch mit  $\alpha$ -halogenierten Fettsäuren oder deren Estern liefert das 7-Methyltetrahydroindazol ausschließlich 2-Derivv. Das betreffende Essigsäurederiv. besitzt im Gegensatz zu den intensiv bitteren Alkylderivv. einen lange nachwirkenden süßen Geschmack.

Versuche. 1-Oxymethylencyclohexanon-2. Kp.<sub>12</sub> 84°. Färbt sich unter Luftabschluß braun, bleibt aber bei Luftzutritt farblos. — Benzoylverb.,  $C_{14}H_{14}O_2$ . Blättchen aus Bzn., F. 84–85°, ll. in Ä., zwl. in Bzl., wL in A. Wird schon von h. A. verseift. Anilin liefert das Anilid des Oxymethylencyclohexanons. F. 157 bis

158°. — *1-Methyl-3-oxymethylencyclohexanon-2*.  $Kp_{10}$ , 80°.  $FeCl_3$  gibt rein violette Färbung. — *Benzoylverb.*,  $C_{15}H_{16}O_2$ . Nadeln aus A. oder Bzn., F. 84–85°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., zwl. in A. — *Disemicarbazon des Oxymethylencyclohexanons*,  $C_9H_{16}O_2N_6$  (II.). Swl. Nd., F. bei langsamem Erhitzen ca. 196°, bei schnellem Erhitzen ca. 207° (trübe), erstarrt wieder u. schm. bei 234–236° (Gasentw.). Labile Form. F. 193°. Später nicht wieder erhalten. — *Semicarbazon des Benzoyloxymethylencyclohexanons*,  $C_{16}H_{17}O_2N_5$ . Nadeln aus A., F. 193° bei schnellem Erhitzen, unl. in Ä., wl. in A., Eg., Bzl. — *Tetrahydroindazol-2-carbonamid*,  $C_8H_{11}ON_2$  (vgl. I.). Labile Form. Prismen aus  $CH_3OH$ , F. 158°, ll. in Aceton, zll. in Ä., wl. in A., swl. in Bzl. — Stabile Form. Nadeln aus A., F. 188°, wl. in A. u. Bzl., swl. in Ä. u. Aceton. Zers. sich unter B. von Cyanursäure. — *Monosemicarbazon des 1-Methyl-3-oxymethylencyclohexanons-2*,  $C_9H_{15}O_2N_5$  (III). Hexagonale Nadeln aus A. Labile Form. F. 193°. Später nicht wieder erhalten. Stabile Form. F. bei schnellem Erhitzen 203°, unl. in W., Bzl., Ä., wl. in A., ll. in Eg.  $FeCl_3$  färbt in A. violett bis grün. —



*Benzoylverb. des Monosemicarbazons*,  $C_{16}H_{17}O_2N_5$ . Krystalle aus A., F. 186°, unl. in Ä., Eg., Bzl., W., wl. in A., ll. in h. Chlf. — *Disemicarbazon*,  $C_{10}H_{16}O_2N_6$  (analog II). Schief abgeschnittene Prismen aus W. F. bei schnellem Erhitzen 215°, nach dem Wiedererstarren 237° (Zers.), l. in h. Eg., sonst swl. — *7-Methyltetrahydroindazol-2-carbonamid*,  $C_9H_{13}ON_2$  (analog I.). Labile Form. Krystalle aus  $CH_3OH$ , F. 138°, ll. in Aceton, Ä., Chlf., Bzl., zll. in A. — Stabile Form. Krystalle aus  $CH_3OH$ , F. 163°, schwerer l., swl. in Aceton. — *Tetrahydroindazol* (I.). Nadeln aus Bzn., F. 84°,  $Kp_{14}$  151°, ll. in A., Ä., Bzl. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 155–156°. — *Ag Salz*,  $C_7H_9N_3Ag$ . Nd., unl. in W. u. A., l. in verd.  $HNO_3$ . — *2-Acetylverb.*,  $C_9H_{11}ON_2$ .  $Kp_{15}$  130°. — *2-o-Nitrobenzoylverb.*,  $C_{14}H_{15}O_2N_3$ . Nadeln aus Ä., F. 129–130°, ll. in Bzl., zwl. in A., Eg., Bzn. — *7-Methyl-4,5,6,7-tetrahydroindazol*,  $C_8H_{11}N_3$  (analog I.).  $Kp_{12}$  152,8°. — *Pikrat*. Hellgelbe Nadelrosetten aus A., F. 151–152°. — *Hydrochlorid*,  $C_8H_{11}NCl$ . Prismen, ll. in W., A., Chlf., unl. in Ä. Schmeckt, wie die Base, intensiv bitter. — *HgCl<sub>2</sub>-Verb.* Nadeln. — *AgNO<sub>3</sub>-Verb.*,  $(C_8H_{11}N_3)_2AgNO_3$ . Nadeln aus  $CH_3OH$ , F. 132°. Nadeln. F. 140°, unl. in W. — *Ag-Salz*,  $C_8H_{11}N_3Ag$ . Nd. In der Kälte entsteht eine in Ä. u. Bzl. l. Modifikation, die leicht in die unl. übergeht. — *2-Carbonamid*,  $C_{15}H_{17}ON_2$ . Aus vorst. Indazol u. Phenylisocyanat. Prismen aus PAe., F. 70°, zwl. in A. — *2-o-Nitrobenzoylverb.*,  $C_{16}H_{17}O_2N_3$ . 6-seitige Blättchen aus Ä., F. 104–107°, ll. in Bzl., zwl. in A. — *2-Methyltetrahydroindazol*,  $C_8H_{11}N_3$ .  $Kp_{12}$  103°,  $Kp_9$  93–94°. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln. F. 166,5–167,5°, ll. in Eg. u. Aceton, wl. in A. u. k. Bzl.

*1,2-Dimethyltetrahydroindazoliumjodid*,  $C_8H_{11}N_3J$ . Nd. aus A. + Ä., Zers. 200 bis 210°. — *2-Athyltetrahydroindazol*,  $C_9H_{13}N_3$  (analog I.),  $Kp_{15}$  118°. — *Pikrat*. Gelbe Blättchen oder Nadeln, F. 150,5–151,5°, wl. in A., Ä., Bzl., ll. in Aceton. — *1-Äthyltetrahydroindazol*,  $C_8H_{11}N_3$  (analog IV.),  $Kp_{14}$  111°. — *Pikrat*. Dunkel-

gelbe Nadeln aus A., F. 103—104°, ll. in Bzl., wl. in A. — *1,2-Diäthyltetrahydroindazoliumjodid*,  $C_{11}H_{19}N_3J$ . Krystallin. Nd. aus A. + Ä., F. 98—99°, unl. in Ä., zll. in A., Eg., Aceton. — *1-Benzyltetrahydroindazol*,  $C_{14}H_{18}N_2$ , Kp.<sub>10</sub> 172°. — *Pikrat*. Gelbe Nadelbüschel aus A., F. 128—129°, wl. in A., zll. in Bzl., Chlf., Eg. — *2-Benzyltetrahydroindazol*,  $C_{14}H_{18}N_2$ , Kp.<sub>10</sub> 177°. — *1-Äthyl-1-benzyltetrahydroindazoliumjodid*,  $C_{16}H_{21}N_3J$ . Nd. aus A. + Ä., F. 127—128°. — *2-Äthyl-2-benzyltetrahydroindazoliumjodid*,  $C_{16}H_{21}N_3J$ . Nd. aus A. + Ä., F. 138—139°. — *2,7-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindazol*,  $C_9H_{14}N_2$ , Kp.<sub>13</sub> 111°, fluoresciert bläulich. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln aus  $CH_3OH$ , F. 123—125°. — *2-Äthyl-7-methyl-4,5,6,7-tetrahydroindazol*,  $C_{10}H_{16}N_2$ , Kp.<sub>10</sub> 108,5°. — *Pikrat*. Gelbe schiefwinkl. Prismen aus A., F. 101—102°, ll. in Chlf., Bzl., zwl. in A., wl. in A. — *Jodmethylat*,  $C_{11}H_{19}N_3J$ . Nadeln aus A. + Ä., F. 102—103°, sll. in W., A., Chlf. — *2-Benzyl-7-methyl-4,5,6,7-tetrahydroindazol*,  $C_{15}H_{21}N_2$ , Kp.<sub>12</sub> 181—183°, Kp.<sub>8</sub> 152°, unl. in W. — *Jodmethylat*,  $C_{16}H_{21}N_3J$ . 6-seitige Tafeln aus A. + Ä., F. 175° (Zers.), sll. in W. u. A. — *1-Phenyltetrahydroindazol*,  $C_{15}H_{14}N_2$ . Blättchen aus PAe., F. 58—59°, Kp.<sub>10</sub> 178°, ll. in organ. Lösungsmm. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 125 bis 126°, ll. in Eg., wl. in A., Ä., Bzl. — *Perchlorat*, ll. in W. u. A., zwl. in Bzl. u. Eg., unl. in Ä. — *2-Phenyltetrahydroindazol*,  $C_{15}H_{14}N_2$ . Prismen aus PAe., F. 48,5 bis 49,5°, Kp.<sub>10</sub> 177°, ll. in organ. Lösungsmm. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln aus Bzl., Blättchen aus A., F. 126,5—127,5°. Löslichkeit wie beim Isomeren. — *Perchlorat* ebenso. — *Phenylhydrason des Benzoyloxymethylencyclohexanons*,  $C_{20}H_{24}O_2N_2$ . Nadeln aus  $CH_3OH$  oder Bzn., F. ca. 80°. Geht schon bei gewöhnl. Temp. in 2 Phenylhydroindazol über. — *Methylphenylhydrason des 2-Ketocyclohexylformaldehyds (V)* (oder *1-Methylphenylhydrasidomethylencyclohexanon-2*),  $C_{14}H_{18}ON_2$ , F. 170—171°, wl. in W. u. A., zwl. in Eg. u. Ä., ll. in h. Bzl., unl. in Säuren u. Laugen. — *Hydrat des Methylphenylhydrasons der 2-Ketocyclohexan-1-carbonsäure*,  $C_{14}H_{20}O_3N_2$  (analog (VI)). Nadeln aus A. oder Eg., F. 123—124°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W. — *Hydrat des Methylphenylhydrasons vom 1-Formylcyclohexanon-2*,  $C_{14}H_{20}O_2N_2$  (VI). Nadeln aus A., F. 125—126°, wl. in A., ll. in Ä. u. Bzl. — *2-Phenyl-7-methyl-4,5,6,7-tetrahydroindazol*,  $C_{14}H_{18}N_2$ , Kp.<sub>10</sub> 181,4°, sehr schwach basisch, liiert kein Perchlorat. — *Jodmethylat*,  $C_{15}H_{19}N_3J$ . Blättchen aus A. + Ä., F. 172°. — *Phenylhydrason des 1-Methyl-3-benzoyloxymethylencyclohexanons-2*,  $C_{21}H_{26}O_2N_2$ . Krystalle aus Aceton + W., F. 125°, wl. in A. u. Ä. Verwandelt sich sehr leicht in vorst. Indazol. — *1-Phenyl-7-methyl-4,5,6,7-tetrahydroindazol*,  $C_{14}H_{18}N_2$ , Kp.<sub>10</sub> 175°. — *Perchlorat*. Nadeln aus Eg., F. 214—215°, ll. in A. — *Jodmethylat*,  $C_{15}H_{19}N_3J$ , F. 154°. — *7-Methyl-4,5,6,7-tetrahydroindazyllessigsäure-2-äthylester*,  $C_{17}H_{22}O_3N_2$ , Kp.<sub>14</sub> 166,5—167,5°. — *Pikrat*. Krystalle aus  $CH_3OH$  oder Bzl., F. 127—130°. — *7-Methyltetrahydroindazyllessigsäure-2*,  $C_{10}H_{14}O_3N_2$ . Nadeln aus W. oder Bzl. + PAe., F. 168—169°, l. in A. — Ag-Salz. (LIEBIGS Ann. 435. 277—321. Marburg, Univ.)

POSNER.

L. Avogadro, *Untersuchungen über Dioxime*. XIII. (XII. vgl. Gazz. chim. ital. 53. 507; C. 1923. III. 1648.) Ebenso wie das Phenylglyoxim existieren *p-Tolylglyoxim*, *p-Chlorphenylglyoxim* u. *p-Bromphenylglyoxim* in 2 Formen. Sie lassen sich darstellen durch die Einw. von Hydroxylamin auf die Isonitrosoderivv. oder auf die  $\omega$  Dibromderivv. der entsprechenden Acetophenone; Trennung über die Ni-Salze. Zum Unterschied von Phenylglyoxim, das nur ein Diacetylderiv. liefert, lassen sich beim *p* Tolyl- u. *p*-Chlorphenylglyoxim die Diacetylderiv. der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Formen darstellen. Die  $\alpha$ -Formen sind aber auch in diesen Fällen nicht benzoylierbar.  $\alpha$ -*p*-Tolylglyoxim,  $C_9H_{10}O_2N_2$ , aus Toluol Prismen vom F. 170—71°, prakt. unl. in k. W. Chlf., Bzl., Lg. u. k. Toluol, l. in A., Ä., Aceton. Unverändert l. in 20%ig. NaOH u. 6-n.  $NH_4OH$ . Beim Kochen der wss. alkoh. Lsg. mit Essigsäure langsame Umlagerung in die  $\beta$ -Form. Gibt in essigsaurer Lsg. kein Ni-Salz.

Aus alkoh. Lsg. mit Ni-Acetat grünlichgelber Nd. von  $C_9H_8O_2N_2Ni$ , aus Chlf. mit Lg. amorphes gelbbraunes Pulver. *Diacetylderiv.*,  $C_{11}H_{14}O_4N_2$ , aus A. kleine Prismen vom F. 115°, Lg. Mit 20%ig. NaOH langsame Lsg. unter B. von *p-Tolylfurazan* u. dem *Oxim des p-Tolylycyanids*. Das *Benzoylderiv.* desselben,  $C_{16}H_{18}O_2N_2$ , entsteht auch bei der Einw. von Benzoylchlorid auf  $\alpha$ -*p-Tolylgyloxim* in NaOH. Aus A. Nadelchen vom F. 147—48°. —  $\beta$ -*p-Tolylgyloxim*,  $C_9H_{10}O_2N_2$ , aus verd. A. leicht strohgelbe Blättchen vom F. 192—93°, l. in Aceton, sonst wenig oder unl.; unverändert l. in Alkalien. Die wss. Lsg. greift bei 100° Ni u. Co an unter B. der Komplexsalze. *Ni-Salz*,  $(C_9H_8O_2N_2)_2Ni$ , aus Pyridin blutrotes kristallin. Pulver, bräunt sich bei 300°, ohne zu schmelzen; unl. in W., wl. in Bzl., l. sich langsam in 20%ig. NaOH mit roter Farbe, unl. in  $NH_4OH$ , Mineralsäuren zersetzen es leicht. — *Co-Salz*,  $(C_9H_8O_2N_2)_2Co$ , kaffeebraunes Pulver, durchweg unl. — *Diacetylderiv.*,  $C_{11}H_{14}O_4N_2$ , aus Lg. Nadelchen vom F. 73—74°. — *Dibenzoylderiv.*  $C_{23}H_{26}O_4N_2$ , aus A. Blättchen vom F. 170°. — *p-Tolylfurazan*,  $C_8H_8ON_2$ , aus  $\alpha$ -*p-Tolylgyloxim* mit Acetanhydrid, aus verd. A. Prismen vom F. 52°, unl. in W., sl. flüchtig mit Wasserdämpfen, sonst durchweg ll.; unverändert l. in konz.  $H_2SO_4$ , HCl u.  $HNO_3$ . Alkalien lagern es leicht in das *Oxim des p-Tolylycyanids*,  $C_9H_8ON_2$ , um. Es wurde auch durch Einw. von Amylnitrit auf *p-Tolylacetonitril* erhalten. Aus W. Blättchen vom F. 117°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., fast unl. in Lg. — *Isonitroso-p-chloracetophenon*,  $C_8H_8ONCl$ , aus *p-Chloracetophenon* mit Amylnitrit u. Na-Äthylat, strohgelbe Nadelchen vom F. 170°, l. in A., Ä., Aceton, sw. in k. Bzl., Chlf., Lg. u. W. —  $\alpha$ -*p-Chlorphenylgyloxim*,  $C_8H_7O_2N_2Cl$ , aus Bzl. oder Chlf., kleine Prismen vom F. 165°. Beim Kochen der wss. alkoh. Lsg. mit Essigsäure langsame Isomerisierung zur  $\beta$ -Form. Gibt mit essigsaurer Lsg. kein Ni-Salz, sondern nur in neutraler wss. alkoh. Lsg.; grünlichgelber amorpher Nd. — *Diacetylderiv.*,  $C_{12}H_{11}O_4N_2Cl$ , aus A. mikr. Blättchen vom F. 123—24°, löst sich allmählich in NaOH unter B. von *p-Chlorphenylfurazan* u. Umlagerung desselben in das *Oxim des p-Chlorbenzoylcyanids* aus Lsg. F. 113—14°. Mit Benzoylchlorid liefert  $\alpha$ -*p-Chlorphenylgyloxim* das *Benzoylderiv. des Oxims des p-Chlorbenzoylcyanids* vom F. 117—18°, aus A. Prismen. —  $\beta$ -*p-Chlorphenylgyloxim*,  $C_8H_7O_2N_2Cl$ , aus Toluol leicht strohgelbe Nadeln oder Prismen vom F. 189° (Zers. oberhalb des F.) Die wss. Lsg. löst Ni zu dem *Ni-Salz*,  $(C_8H_6O_2N_2Cl)_2Ni$ , aus Pyridin + A. orangefarbene Prismen, bräunen sich gegen 305°, ohne zu schmelzen; sonst durchweg unl. — *Diacetylderiv.*,  $C_{12}H_{11}O_4N_2Cl$ , aus A. Prismen F. 128—29°. — *Dibenzoylderiv.*  $C_{23}H_{21}O_4N_2Cl$ , aus A. Nadelchen vom F. 159°. — *p-Chlorphenylfurazan*,  $C_8H_6ON_2Cl$ , aus A. Nadelchen vom F. 103—04°, unl. in W., leicht flüchtig mit Wasserdämpfen sonst ll. Unverändert l. in konz.  $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$ ; von Alkalien u. sd. W. wird es in das *Oxim des p-Chlorbenzoylcyanids* umgelagert. (Gazz. chim. ital. 53. 698—707. 1923.)

OHLE.

G. Ponzio und G. Ruggeri, *Untersuchungen über Dioxime*. XIV. (XIII vgl. vorst. Ref.) Die *Chlorglyoxime*,  $R \cdot C(=NOH) \cdot C(=NOH)Cl$  ( $R = C_6H_5$ , bzw.  $CH_3$ ), gehen durch Einw. von Alkalien — Schütteln der äth. Lsg. mit einer wss. Lsg. von  $Na_2CO_3$  — in die *Peroxyde der Oxime der Tetraketone*,  $R \cdot C(=NOH) \cdot (C_4N_2O_2) \cdot C(=NOH) \cdot R$  über. Als Zwischenprodd. werden nicht die Nitrioxide  $R \cdot C(=NOH) \cdot CNO$  angenommen, da diese sich nicht direkt zu dem Dimeren polymerisieren, sondern die *Oxyglyoxime*,  $R \cdot C(=NOH) \cdot C(=NOH) \cdot OH$ . — *Methylchlorglyoxim*,  $C_3H_5O_2N_2Cl$ , aus Methylgyloxim in trockenem Chlf. mit  $Cl_2$ . Man unterbricht die Rk., bevor das Pulver sein Aussehen verändert. Mit einem Überschuß von  $Cl_2$  entstehen  $Cl$ -reiche, stechend riechende Öl. Aus Toluol F. 184°. — *Dioxim des Peroxyds des Diacetylgyloxims*,  $C_8H_8O_4N_4$ , aus Chlf. Prismen, aus W. Blättchen vom F. 145°, ll. in A., Ä.; gelb l. in Alkalien ohne Veränderung. Chlorhydrat, aus Ä. Blättchen, wird von W. sofort hydrolysiert. — *Dibenzoylderiv.*,  $C_{23}H_{21}O_4N_4$ , aus A.

Nadeln, F. 160°. Das Dioxim des Peroxyds von Diacetylglyoxim ist wahrscheinlich ident. mit der Verb.  $C_8H_8O_4N_4$  von BEHREND u. TRYLLER (LIEBIGS Ann. 283. 231 [1894]) aus dem Reaktionsprod. von Aceton u.  $HNO_3$  mit  $NH_4OH \cdot HCl$ . — Dioxim des Peroxyds von Dibenzoylglyoxim,  $C_{16}H_{12}O_4N_4$ , aus Chlf. Nadelchen vom F. 156°, gelb l. in Alkalien ohne Veränderung. — Dibenzoylderiv.,  $C_{30}H_{20}O_6N_4$ , aus A. Prismen, F. 148°. — Tetroxim des Diphenyltetraketons,  $C_{16}H_{14}O_4N_4$ , durch Red. des Peroxyds mit Zn-Staub u. Eg, aus Aceton + W. mikrokristallin. Pulver vom F. 255—256° (Zers.), durchweg unl. außer in Aceton. — Tetrabenzoylderiv.,  $C_{44}H_{30}O_8N_4$ , aus Chlf. + A. Nadelchen vom F. 257° (Zers.). — Peroxyd des Dibenzoylglyoxims,  $C_{16}H_{10}O_4N_2$ , aus Chlorisonitrosoacetophenon, aus Eg. Prismen, F. 87°. Durch Red. zum Dioxim u. Kupplung mit  $NH_4OH$  wurde daraus das gleiche Tetroxim des Diphenyltetraketons vom F. 255—256° erhalten wie aus dem Dioxim des Peroxyds vom Dibenzoylglyoxim. (Gazz. chim. ital. 53. 703—13. 1923.)

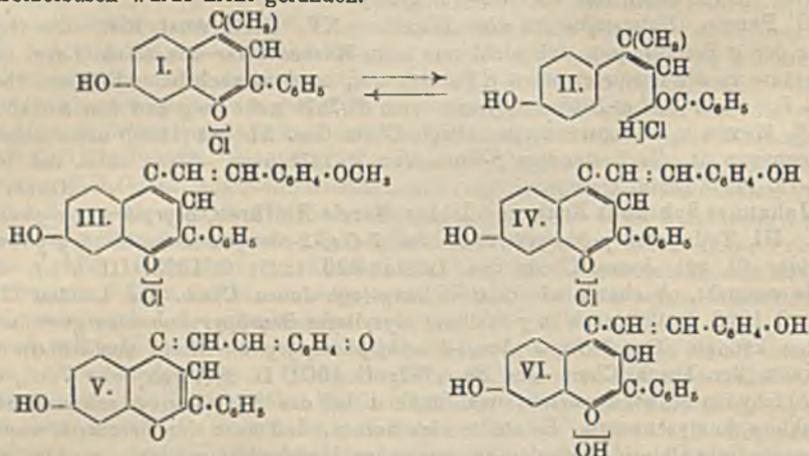
OHLE.

G. Ponzio, Untersuchungen über Dioxime. XV. (XIV. vorst. Ref.) Die Glyoxime der  $\alpha$ -Reihe lagern sich nicht nur beim Kochen ihrer wasseralkoh. Lsgg. mit Essigsäure in die entsprechenden  $\beta$ -Formen um, sondern auch beim Erhitzen über ihren F. Auch das  $\alpha$ -Diphenylglyoxim vom F. 207° geht entgegen den Angaben von V. MEYER u. K. AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 784 [1888]) unter diesen Bedingungen in die beständige  $\beta$ -Form vom F. 237° über. (Gazz. chim. ital. 53. 713—15. 1923. Turin, Univ.)

OHLE.

Johannes Sybrandt Buck und Isidor Morris Hellbron, Styrylbenzopyryliumsalze. III. Teil. Die  $\gamma$ -Styrylderivate des 7-Oxy-2-phenyl-4-methylbenzopyryliumchlorids. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 1395; C. 1923. III. 671.) Es wurde versucht, ob ebenso wie in  $\alpha$ -Stellung (vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1198; C. 1923. I. 196) auch in  $\gamma$ -Stellung styrylierte Benzopyryliumsalze gewonnen werden können. Das 7-Oxy-2-phenyl-4-methylphenopyryliumchlorid von BÜLOW u. WAGNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1782; C. 1901. II. 309) gab beim Vers., es mit Aldehyden zu kondensieren, unl. Stoffe u. bei den Styrylderiv. schwankende u. unklare Analysenwerte. Es stellte sich heraus, daß nach der Vorschrift weder das wasserfreie Chlorid noch das angenommene Monohydrat entsteht, sondern ein Komplex von der Zus. von 1 Mol. wasserfreiem Chlorid u.  $\frac{1}{3}$  Mol. Resorcin, das sehr fest haftet u. erst bei Umwandlung des Salzes in das Perchlorat in den Mutterlaugen entdeckt wurde. Die Schwierigkeit wurde beseitigt durch Anwendung von 80%ig. Ameisensäure statt des Eg. bei der Kondensation von Resorcin mit Benzoylacetone. Je nach den Kristallisationsbedingungen erhält man dann das wasserfreie Chlorid (I.), entsprechend den Anschauungen von DECKER u. FELENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3815; C. 1907. II. 1748), oder das Hydrat, das wahrscheinlich kein wahres Pyryliumsalz, sondern das Chlorhydrat des ungesätt. Ketons mit offener Kette (II.) ist; zwischen beiden Formen besteht ein empfindliches Gleichgewicht. Daß  $CH_3$  in 4-Stellung ist, wurde durch direkte Synthese der Verb. durch Kondensation von Acetophenon u. Resacetophenon in Ggw. von alkoh.  $HCl$  bestätigt. — Aus dem resorcinfreien Pyryliumchlorid konnten nun  $\gamma$ -Styrylderiv. durch Kondensation mit den betreffenden Aldehyden in h. alkoh. Lsg. mittels  $HCl$ -Gas erhalten werden, das mit hinreichender Schnelligkeit eingeleitet wird, um das Gemisch im Sieden zu halten. Das Chlorid geht erst unter Rotfärbung in Lsg., aus der nach kurzer Zeit das Styrylpyryliumsalz als roter mikrokristallin. Absatz sich auszuschcheiden beginnt. Die Rohausbeute beträgt 50 bis 60% der Theorie. Aus den Mutterlaugen können durch W. amorphe rote oder orangefarbene Prodd. gefällt werden, die mit mehr Aldehyd zu den n. Pyryliumsalzen sich kondensieren; dementsprechend erhält man, wenn von Haus aus mehr Aldehyd angewendet wird, größere Ausbeute an Styrylpyryliumchlorid u. weniger amorphe Zwischenprodd.

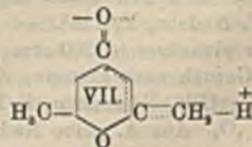
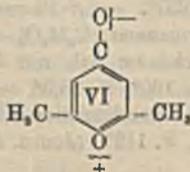
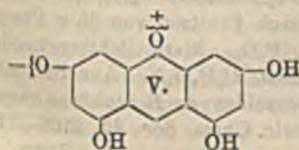
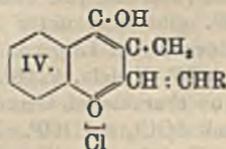
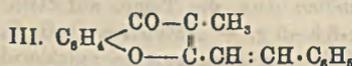
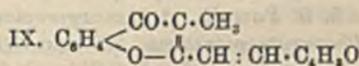
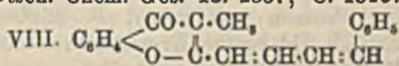
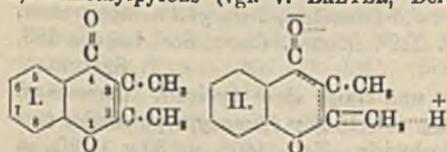
Die 4-Styrylpyryliumchloride sind merklich weniger l. als die 2-Verb., ihnen aber sonst sehr ähnlich. Die auffallendste Eigenschaft ist die höchst intensive Blaufärbung, die bei Behandlung der roten Lsg. von 4'-Oxystyrylpyryliumchlorid (IV.) mit verd. NaOH oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auftritt, während die entsprechende Methoxyverb. (III.) unverändert bleibt. Entsprechend der früher entwickelten Ansicht ist bei IV. der Übergang in die chinoide Form der Anhydrobase (V.) möglich. Wird die blaue Lsg. verd., so fällt die Pyryliumfarbbase (VI.) aus, die sich mit V. im Gleichgewicht befindet u. auch durch wss. Pyridin aus dem Chlorid entsteht, während K-Acetat zu einer zwar gleiche Rkk. gebenden, aber im Aussehen abweichenden Base führt. Die Analogie mit den nach Ansicht der Vff. entsprechend zu formulierenden Vorgängen bei den Anthocyanidinchloriden ist in dieser Reihe noch deutlicher als bei den 2-Styrylderivv. — Eine Andeutung der Existenz von Carbinolbasen wurde nicht gefunden.



Versuchsteil. 7-Oxy-2-phenyl-4-methylbenzopyryliumchlorid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}$  (I.), aus 50%ig. h. A. hellbraune, nach Krystallisation aus verd. HCl hellgelbe Krystalle. Hydrat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (II.), aus wss. A. bei niedrigerer Temp., senfgelb, krystallin. — 7-Oxy-4'-methoxy-2-phenyl-4-styrylbenzopyryliumchlorid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Cl}$  (III.), aus dem vorigen mit p-Methoxybenzaldehyd, rote, bei Trocknen rotviolette Krystalle mit blauem Reflex (aus 80%ig., mit HCl gesätt. Ameisensäure), Zers. 263°, fast unl. in W., mäßig l. in A., Essigsäure u. Ameisensäure mit tieferer Farbe. Ferripyryliumchlorid,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Fe}$ , violette Nadeln (aus Eg.), F. 199°, mäßig l. in h. Essig- u. Ameisensäure, unl. in A. u. Chlf., all. in Aceton. Perchlorat,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}$ , violettrote Krystalle, swl. in A. u. Ameisensäure. — 7-Oxy-4'-methoxy-2-phenyl-4-styrylbenzopyryliumhydroxyd,  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , aus dem Chlorid mit wss. Pyridin, feine Krystalle, bei Waschen mit W. rotbraunes Pulver mit goldbronzefarbigem Reflex, wl. in Eg. u. A., leichter l. in Ameisensäure mit tieferer, bei Zusatz von Alkali zur alkoh. Lsg. etwas heller roter Farbe. Bei Behandlung des Chlorids mit K-Acetat oder kurzem Erhitzen mit Pyridin resultiert eine Substanz von Zus. eines Äthers,  $2\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , hellpurpurbraunes Pulver, mäßig l. in A. u. Ameisensäure mit tieferer Farbe, in alkoh. Lsg. durch NaOH orangerot. — 4',7-Dioxy-2-phenyl-4-styrylbenzopyryliumchlorid,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}$  (IV.), mit p-Oxybenzaldehyd bereitet, rote, prismat., bei Trocknen blauschwarze Krystalle (aus absol. Ameisensäure), F. 265° (Zers.), zll. in Ameisensäure, swl. in Eg. u. A., fast unl. in verd. HCl, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  orangerot l., bei starker Verd. mit schwacher grügelber Fluorescenz. Perchlorat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}$ , rotviolette, nach Trocknen bei 100° graublau Krystalle (aus

Ameisensäure). *Ferripyryliumchlorid*,  $C_{12}H_{17}O_2Cl_2Fe$ , bellmaronenfarbige, nach Trocknen bei  $100^\circ$  fast schwarze M. glänzender Nadeln mit grünem Reflex, F. 225 bis  $227^\circ$ , mäßig l. in Essig- u. Ameisensäure, sl. in Aceton. — 4',7-Dioxy-2-phenyl-4-styrylbenzopyryliumhydroxyd,  $C_{22}H_{18}O_4$  (VI., vgl. oben), nach Auswaschen mit W. rotbraunes Pulver, l. in A., Ameisen- u. Essigsäure mit roter Farbe. *Atherartige Base*,  $2C_{22}H_{18}O_3$ ,  $H_2O$  (?), wie bei der Methoxyverb. erhalten, schokoladenfarbiges Pulver, in Ameisensäure u. A. mit orangebrauner Farbe l., die alkoh. Lsg. wird im Gegensatz zu der des vorigen durch Alkali nicht blau, sondern mit NaOH u.  $NH_4(OH)$  schwach grün, mit  $Na_2CO_3$  rotbraun. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2521—31. 1923. Liverpool, Univ.) SPIEGEL.

Isidor Morris Heilbron, Harry Barnes und Richard Alan Morton, *Chemische Reaktivität und Konjugation: Die Reaktivität der 2-Methylgruppe in 2,3-Dimethylchromon*. Prüfung der Strukturformel (I.) von 2,3-Dimethylchromon läßt erkennen, daß das  $CH_3$  in 2-Stellung sich am Ende des konjugierten Systems  $O : C \cdot C(CH_3) : C \cdot CH_2$  befindet u. daß daher nach den neueren Ansichten Tendenz zu gleichmäßigerer Verteilung der Valenzkräfte, etwa wie in II., mit inducierten alternierenden Polaritäten u. demgemäß Aktivität der Methylgruppe bestehen wird. Solche Aktivität wird bestätigt dadurch, daß die Verb. sich in Ggw. von alkohol.  $C_2H_5ONa$  mit arom. Aldehyden leicht zu 2-Styrylderiv. des Typus III. kondensiert. Daß dabei das 2- $CH_3$  beteiligt ist, zeigt die B. von Zimtsäure (neben Salicylsäure) bei der Hydrolyse des so erhaltenen Styrylmethylchromons nach dem Verf. von PETSCHER u. SIMONIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2015; C. 1913. II. 514). Man könnte daran denken, daß die Aktivität des  $CH_3$  ähnlich wie beim Crotonsäureäthylester (vgl. LAFWORTH, Journ. Chem. Soc. London 79. 1273; C. 1901. II. 1264) durch B. einer Enolform bedingt sei. Vf. halten aber das polarisierte akt. Mol. als Ursache für erwiesen dadurch, daß in Fällen, wo die Neutralisation der Valenzkräfte unmöglich ist, bei 6- oder 8-Methoxy-2,3-dimethylchromon, die B. von Styrylderiv. ebenfalls eintritt, während die 7-Methoxyverb. selbst unter drastischeren Bedingungen nicht reagiert. Auch das Studium der Absorptionsspektren, worüber Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen, spricht für diese Ansicht. — Die 2-Styryl-3-methylchromone zeigen deutliche *Halochromie*. Einw. von HCl auf die Legg. in Chlf. führt zu tiefgefärbten Chlorhydraten, die sich in feuchter Luft zers., die Vf. für wahre Salze, in der Konst. ähnlich den Pyryliumsalzen des 2,6-Dimethylpyrons (vgl. v. BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2337; C. 1910.

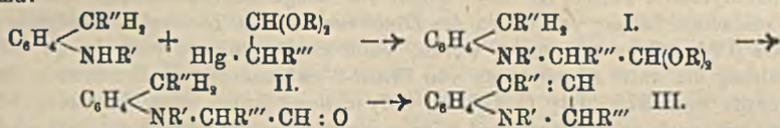


II. 1388), daher auszudrücken nach Formel IV., halten. (Weniger gut definierte Komplexsalze mit nach der Temp. wechselndem HCl-Gehalte werden auch durch direkte Einw. von HCl auf die festen Chromonderiv. gewonnen). Entsprechend der von PRATT u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 123. 739; C. 1923. III. 61) für die dem 1,3,6,8-Tetrahydroxanthylumchlorid entsprechende Anhydrobase angenommenen bipolaren Form (V.) ist anzunehmen, daß 2,6-Dimethylpyron u. auch die Chromone wenigstens vorübergehend in den akt. Phasen VI. u. VII. bestehen können.

Versuchsteil: 2-Styryl-3-methylchromon,  $C_{18}H_{14}O_3$ , farblose Krystalle, F. 126°, ll. in A. u. Bzl., fast unl. in Ä. u. W.  $C_{18}H_{14}O_3 \cdot HCl$ , orangefarbig.  $C_{18}H_{14}O_3 \cdot HClO_4$ , gelbe Krystalle, F. 110°. Pikrat,  $C_{18}H_{14}O_3 \cdot C_6H_5(NO_2)_2 \cdot OH$ , gelbe Krystalle, F. 135°. — 4'-Methoxy-2-styryl-3-methylchromon,  $C_{19}H_{16}O_3$ , grüngelbe Nadeln (aus A.), F. 135°, wl. in A.  $C_{19}H_{16}O_3 \cdot HCl$ , rot. Pikrat, scharlachfarbige Nadeln, F. 145°. — 2'-Methoxy-2-styryl-3-methylchromon, blaßgelbe Nadeln, F. 155°. — 3',4'-Dimethoxy-2-styryl-3-methylchromon,  $C_{20}H_{18}O_4$ , mit Veratrumaldehyd hergestellt, kanariengelbe Krystalle (aus sd. A.), F. 176°. Monochlorhydrat u. Perchlorat karmoisin, krystallin. Tetrabromid, tiefrot. — 2',4'-Dimethoxy-2-styryl-3-methylchromon, gelbe Krystalle, F. 145°. — 2',5'-Diäthoxy-2-styryl-3-methylchromon,  $C_{22}H_{20}O_4$ , hellgelbe Nadeln, F. 150°. — 3',4'-Methylenedioxy-2-styryl-3-methylchromon,  $C_{19}H_{14}O_4$ , mit Piperonal, hellgelb, F. 208°. Monochlorhydrat, hellrot. — 2-Cinnamylidenmethyl-3-methylchromon,  $C_{20}H_{16}O_3$  (VIII.), hellorangefarbige Krystalle (aus absol. A.), F. 225°. — 2-Furfurylidenmethyl-3-methylchromon,  $C_{16}H_{12}O_3$  (IX.), orangegelbe Nadeln (aus A.), F. 132°. — 4'-Dimethylamino-2-styryl-3-methylchromon,  $C_{20}H_{20}O_2N$ , orangefarbige Krystalle (aus absol. A. + wenig Eg.), F. 195°. — 6-Methoxy-2,3-dimethylchromon,  $C_{18}H_{14}O_3$ , aus der Oxyverb. mit  $CH_3J$  in Ggw. von alkoh.  $C_2H_5ONa$ , farblose Nadeln (aus Ä.), F. 135°. — 6-Äthoxy-2-styryl-3-methylchromon,  $C_{20}H_{18}O_3$ , farblose Nadeln (aus absol. A.), F. 145°. — 4-Methoxy-6-äthoxy-2-styryl-3-methylchromon,  $C_{21}H_{20}O_4$ , blaßgelbe Nadeln (aus A.), F. 155°. — 3',4'-Methylenedioxy-6-äthoxy-2-styryl-3-methylchromon,  $C_{20}H_{18}O_6$ , gelbe Nadeln, F. 177°. — 7-Methoxy-2,3-dimethylchromon,  $C_{18}H_{14}O_3$ , durch Methylierung der Oxyverb. mit  $(CH_3)_2SO_4$  oder  $CH_3J$  u. alkoh. KOH, F. 140° [KOSTANECKI u. LLOYD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2948; C. 1901. II. 1013) geben 126—127° an]. — 7-Äthoxy-2,3-dimethylchromon (vgl. KOSTANECKI u. LLOYD, l. c.), aus der Oxyverb. mit  $C_2H_5J$  u. alkoh.  $C_2H_5ONa$ , Prismen (aus A.), F. 124°. — 8-Methoxy-2,3-dimethylchromon, aus Guajacol u. Methylacetessigester mit  $P_2O_5$ , farblose Prismen (aus PAe.), F. 154°. — 4',8-Dimethoxy-2-styryl-3-methylchromon,  $C_{20}H_{18}O_4$ , blaßgelbe Krystalle (aus A.), F. 149°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2559—70. 1923. Liverpool, Univ.) SPIEGEL.

S. G. Powell,  $\beta$ -Phenoxypropionsäure und einige ihrer Derivate. Chromanon.  $\beta$ -Phenoxypropionsäure. Zu einer Mischung von 10 g  $\gamma$ -Phenoxypropylalkohol (aus Na-Phenolat [was. Lsg.] u. Trimethylenchlorhydrin, Kp.<sub>75</sub> 160°) u. 30 g  $MgSO_4$  in 100 ccm W. gibt man unter Rühren tropfenweise im Laufe von einigen Stdn. 280 ccm einer 5%ig. Lsg. von  $KMnO_4$ , indem man die Temp. auf etwa 15—20° hält. Aus h. W. Nadeln, F. 98°. Ausbute 3,5—5 g. — Äthylester,  $C_{11}H_{14}O_2$ . Farbloses Öl von charakterist. Geruch, Kp.<sub>10</sub> 170°. —  $\beta$ -Phenoxypropionylchlorid. Durch Erhitzen mit  $SOCl_2$  auf 100°. Bei der Dest. 2 Fraktionen: Chromanon, Kp.<sub>50</sub> 159 bis 160° u. Fraktion vom Kp.<sub>50</sub> 237°. —  $\beta$ -Phenoxypropionamid,  $C_9H_{11}O_2N$ . Aus h. W. Nadeln, F. 119°. — Chromanon,  $C_9H_8O_2$ . Durch Erhitzen von 25 g Phenoxypropionsäure in 200 ccm trockenem Bzl. mit 50 g  $P_2O_5$ . Stark lichtbrechende Fl., Geruch nach Citrone, Kp.<sub>50</sub> 160°, F. 38,5°. — Oxim,  $C_9H_8O_2N$ . Aus Bzl. mit PAe. gefällt, Nadelchen, F. 140°; Kondensation mit Benzaldehyd: Benzalchromanon,  $C_{18}H_{14}O_4$ . Aus A. gelbe Nadeln, F. 112°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2708—11. 1923. Seattle [Wash.])

C. B $\ddot{a}$ th, *Über intramolekulare Kondensationsreaktionen von Aminoacetalen und Aminoaldehyden. I. Über eine Synthese des Dihydrochinolins und einiger Homologen desselben.* Von o-alkylierten Anilinen gelangt man durch Umsetzung mit  $\beta$  halogenierten Acetalen u. innere Kondensation zu 1,2-Dihydrochinolinen nach folgendem Schema:



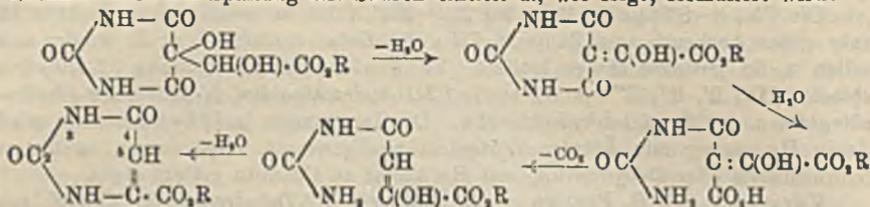
Die Rk., 6–8 Stdn. im Rohr bei 250–260°, führt im wesentlichen direkt u. in sehr guter Ausbeute zum Endprod. III; die Zwischenstufen I. u. II. werden nur selten u. in geringer Menge isoliert. Vf. gewinnt so das einfache 1,2-Dihydrochinolin (III, R', R'', R''' = H), sowie 1,2-Dihydrochinaldin, N-Methyl-1,2-dihydrochinaldin u.  $\gamma$ -Äthyl-1,2-dihydrochinolin. Die Imidgruppe im Dihydrochinolin wird durch Umsetzung mit Äthylenchlorhydrin nachgewiesen. Hydrierung zu Tetrahydrochinolin oder Dehydrierung mit Hg-Acetat zu Chinolin gelingt nicht.

Versuche (mit G. Prange u. E. Walter). 1,2-Dihydrochinolin, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N, aus 2 Mol. o-Toluidin u. 1 Mol. Chloroacetal; Ausbeute 90%. Fast farblose, leicht bewegliche Fl., Kp. 226°, Geruch chinolinähnlich, färbt sich beim Stehen an der Luft langsam gelb. Chlorhydrat, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N·HCl, weißes Krystallpulver aus A., F. 214°. Pikrat, F. 199–200°. Nitroverb. ölig. — o-Toluidin-N-monoacetal (I, R', R'', R''' = H). Bei Darst. des Vorigen Rückstand der Wasserdampfdest. ausathern, einengen, bei 12 mm dest. Zähh. M., Kp.<sub>12</sub> 250–262°. Chlorhydrat, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N·HCl. — Dihydrochinaldin-N-äthan-2-ol, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON, aus Dihydrochinolin in Bzl. u. Äthylchlorhydrin bei 100–110°. Schwach rosa gefärbte dicke Fl. Kp.<sub>11</sub> 166–168°. — Dihydrochinaldin, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N (vgl. DOEBNER. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 690°); C. 98. I. 1193), aus Brompropionacetal u. o-Toluidin. Ausbeute 90%. Schwach gelbliche Fl., Kp. 234–240°. Entfärbt schwefelsaure Lsg. von KMnO<sub>4</sub> sofort. Ölige Nitroverb. Chlorhydrat, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N·HCl, weißes Krystallpulver aus A., F. 197–198°. Pikrat, F. 189–190° (DOEBNER 187°). — N-Methyldihydrochinaldin, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N (FREUND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1109; C. 1909. I. 1764) aus N-Methyl-o-toluidin u. Brompropionacetal. Fl., Kp. 252–260°. Pikrat F. 148–150°. — N-Methyl-N-isopropyl-2-ol-o-toluidin (II, R', R''' = CH<sub>3</sub>, R'' = H), C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON. Nebenprod. bei der Darst. des vorigen. Kp. 283–288°; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Pikrat, F. 152–153°. — 4-Äthyl-1,2-dihydrochinolin, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N, aus o-Propylanilin u. Chloroacetal; Fl. von teerartigem Geruch, Kp. 125–135°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 550–55. Berlin, Landwirtschaft. Hochschule.) ARNDT.

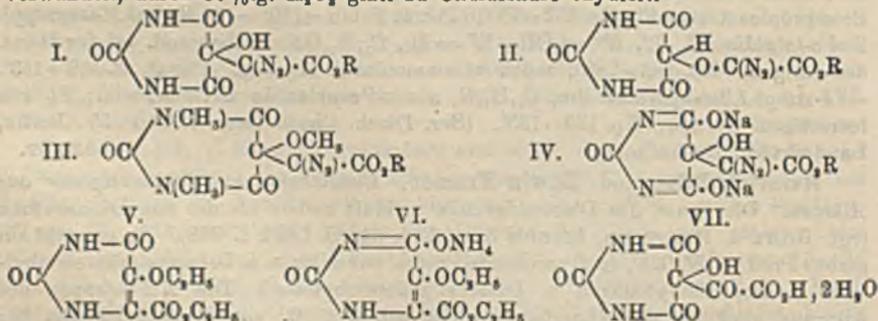
Heinrich Biltz und Edwin Kramer, *Einwirkung von Diazoessigester auf Alloxan.* Die Einw. des Diazoessigesters verläuft anders als die von Diazomethan (vgl. BILTZ u. PAETZOLD, LIEBIGS Ann. 433. 64; C. 1924. I. 338). Es entsteht ein gelbes Prod. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (entsprechende Prodd. aus Alloxan u. Diazoessigsäuremethylester u. aus Methylalloxan u. Diazoessigsäureäthylester). Die NH-Gruppen des Alloxans sind an der Umsetzung nicht beteiligt (B. von Dimethylalloxan bei Methylierung mit Diazomethan u. folgender Oxydation mit HNO<sub>3</sub>), ebensowenig die Diazo-N-Atome (quantitative Entw. bei allen Spaltungen). Von den danach wahrscheinlichsten Formeln I. u. II. schien die zweite der leichten Spaltbarkeit wegen zutreffend (durch konz. HCl zu Dialursäure u. Glyoxylsäure, mit verd. HCl zu Glykolsäureester u. Alloxantin, mit HJ zu Jodessigester u. Alloxantin, mit SnCl<sub>4</sub> + HCl zu Dialursäure u. Glykolsäure, mit konz. HNO<sub>3</sub> zu Alloxan u. Oxalsäure),

\* Im Original falsch zitiert. D. Ref.

auch wegen Indifferenz gegen sd. Essigsäureanhydrid. Die Art der Spaltungen, das Auftreten weiterer Prodd. dabei u. anderes bedingen aber die Entscheidung für I. Bei Einw. von Diazomethan auf den gelben Körper tritt außer an beiden NH ein drittes CH<sub>2</sub>, wahrscheinlich an dem in 5 stehenden OH ein, so daß das Trimethylderiv. Formel III. hat. Einw. von Lauge bei Zimmertemp. führt zunächst zu einfachen Salzen, von denen das *Dinatriumsalz des Dialuryldiazoessigsäureäthylesters* (IV.) näher untersucht wurde, beim Erwärmen mit verd. Lauge tritt aber Spaltung ein unter Abscheidung von *Uracil-6-carbonsäure* (vgl. BEHREND u. STRUVE LIEBIGS Ann. 378. 163; C. 1911. I. 387) u. ihres Esters, eine Umsetzung, die als Nebenrk. auch bei Spaltung mit Säuren eintritt u., wie folgt, formuliert wird:



Die Umsetzung zeigt Analogie mit den von KÜHLING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1658; C. 1908. II. 53) bei Anlagerungsprodd. von Alloxan an Acetophenon usw. beschriebenen. Eine *5-Äthoxyverb. des Uracilcarbonsäureäthylesters* (V.) entstand bei Einw. von alkoh. HCl auf Dialuryldiazoessigsäureäthylester, ist sauer u. bindet, wie Uracilcarbonsäureester selbst, NH<sub>3</sub> zu einer Verb., der Vf. Formel VI. erteilen. Durch w. konz. HNO<sub>3</sub> werden beide Ester nicht verändert, durch KOH wird der Äthoxyester zum *K-Salz der 5-Äthoxyuracilcarbonsäure* verseift, in dem das K so fest gebunden ist, daß Essigsäure das Salz aus seiner Lsg. in KOH unverändert abscheidet; die durch konz. HCl daraus erhaltene Säure verlor bei 190° CO<sub>2</sub> unter Übergang in *Isobarbitursäureäthyläther* (vgl. JOHNSON u. MAC COLLUM, Journ. Biol. Chem. 1. 437; C. 1906. II. 889). — Durch sehr vorsichtige Oxydation mit konz. HNO<sub>3</sub> wird Dialuryldiazoester in die sehr unbeständige, meist schon bei der Darst. z. T. oder völlig zu Oxalsäure u. Alloxan gespaltene *Dialurylgyoxylsäure* (VII.) verwandelt, durch 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> glatt zu Oxalursäure oxydiert.



*Dialuryldiazoessigsäureäthylester*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (I.), durch vorsichtiges Erwärmen von 2,5 g fein zerriebenem Alloxantetrahydrat mit 3,5 g Diazoessigsäureäthylester über freier Flamme, langsam auch schon bei Zimmertemperatur (5 Tage), citronengelbe 6-seitige Platten (aus W.), Zersetzung 163–164° (Aufschäumen), sl. in kaltem Alkohol, h. W., ll. in Ä., swl. in kaltem W., Chlf., Bzl. Wss. Lsg. reagiert sauer. — *Dinatriumsalz*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> (IV.), durch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa in Lsg. von 1 g des Esters in absol. A., auch aus Lsg. des Esters in nicht überschüssiger NaOH bei Anreiben der Gefäßwand, hellgelbe Mikrokryställchen, stark hygroskop.

— *Dialuryldiazoessigsäuremethylester*,  $C_7H_8O_6N_4$ , citronengelbe Täfelchen (aus W.), Zers. 153—154° (Aufschäumen), leichter l. als der Äthylester. — *Methyldialuryldiazoessigsäureäthylester*,  $C_9H_{10}O_6N_4$ , nur in Wärme erhältlich (bei Zimmertemp. aus Methylalloxandihydrat u. Diazoessigsäureäthylester dickes, rotes, in 5 Wochen nicht krystallisierendes Öl), heller gelbe schmale Prismen mit dachförmigem Ende, Zers. 136° (Aufschäumen), spielend l. in Aceton, sll. in A. u. h. W., merklich l. in Ä. — *1,3,5-Trimethyldialuryldiazoessigsäureäthylester*,  $C_{11}H_{14}O_6N_4$  (III.), hellgelbe Prismenbüschel (aus A. + W.), F. 99—100°, sll. in Aceton u. Ä., ll. in A., kaum l. in k. W. Gibt bei Erwärmen mit konz.  $HNO_3$  neben Oxalsäure *Dimethylalloxananhydrid* (vgl. BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3665; C. 1913. I. 515). — *Uracilcarbon-säureäthylester*,  $C_8H_8O_6N_2$ , Nadelchen (aus W.), F. 188—189°, ll. in A., Eg., h. W., wl. in k. W., kaum l. in Ä., l. in Laugen, durch Ansäuern daraus fällbar, l. in konz. HCl, gegen  $HNO_3$  beständig. — *Uracilcarbon-säuremethylester*,  $C_6H_8O_6N_2$ , faserige Nadeln (aus W.), F. 230°. — *5-Äthoxyuracil-6-carbonsäureäthylester*,  $C_9H_{12}O_6N_2$  (V.), Prismen (aus W.), Blättchen (aus absol. A.), F. unscharf 203—212°, sll. in Aceton u. Eg., ll. in A., etwas weniger in W., wl. in Chlf. u. Essigester, kaum l. in Ä.; wss. Lsg. rötet Lackmus; l. in Laugen, durch Säuren daraus unverändert abgeschieden, in konz. HCl u.  $HNO_3$ , durch letzte auch in Wärme (Wasserbad) nicht verändert, durch  $KMnO_4$  bei Zimmertemp. entfärbt unter B. von Oxalursäure u. Oxalsäure.  $NH_4$ -Salz,  $C_9H_{15}O_6N_2 \cdot H_2O$  (VI.), schwach rosafarbene Blättchen oder Lanzetten, F. 202—203° (schwaches Schäumen u. Orangefärbung), spaltet bei 115° noch kein  $NH_3$  ab; sll. in W., unl. in A. — *5-Äthoxyuracil-6-carbonsäure*,  $C_7H_8O_6N_2$ , Prismen (aus verd. HCl), Aufschäumen ca. 216—217° (Übergang in Isobarbitursäureäther), dann Bräunung ca. 220°, Zers. 272°, sll. in W., ll. in A. *K-Salz*,  $C_7H_7O_6N_2K$ , Krystallbüschel, Verkohlung 320°, ll. in h., swl. in k. W., aus h. verd. HCl bei Abkühlen unverändert. — *Dialurylglyoxylsäure*,  $C_8H_6O_6N_2$  (VII.), Nadelchen, gelblich oberhalb 100°, F. ca. 152° (Zers.), sll. in W., A., Aceton, kaum l. in Essigester, Chlf., Ä., Bzl. (LIEBIGS Ann. 436. 154—73. Breslau, Univ.)

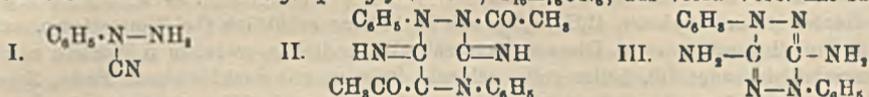
SPIEGEL.

Anton Kailan, *Die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Kaffein*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 44. 35; C. 1923. III. 1383.) Nach 62-tägiger Bestrahlung 1,2%/ig. wss. Kaffeinlg. hatte eine unverkennbare Einw. der durchdringenden Radiumstrahlen stattgefunden. Aus den Änderungen der Alkalität u. der Leitfähigkeit mußte auf die Ggw. von Ammonium-, bezw. Methylammoniumsalzen (Carbonate u. Bicarbonate?) als Zersetzungsprodd. des Kaffeins geschlossen werden; das beobachtete stärkere Reduktionsvermögen der bestrahlten Lsg. deutete ferner auf B. von Formiaten u. vielleicht auch von Salzen anderer bei der Oxydation des Kaffeins entstandenen Säuren hin. — Für die Zers. des Kaffeins wurde in Übereinstimmung mit den meisten bereits untersuchten Bkk. (l. c.) gefunden, daß die Zahl der zers. Molekeln von der gleichen Größenordnung ist wie die der Ionenpaare, welche der absorbierte Anteil der Strahlung bei gleicher Absorption in dem betreffenden Medium in gasförmigem Zustand hätte erzeugen können. (LIEBIGS Ann. 433. 272—77. 1923.)

NITSCHÉ.

G. Pellizzari, *Die Einwirkung von Halogencyan auf Phenylhydrazin*. VII. *Derivate des Guanazins*. (VI. vgl. Gazz. chim. ital. 52. I. 199; C. 1922. III. 763.) Während  $\beta$ -Cyanphenylhydrazin leicht in Diphenylamidoguanazol übergeht, zeigt das  $\alpha$ -Cyanphenylhydrazin (I) eine viel geringere Neigung zur Polymerisation. Erst bei Behandlung mit Acetanhydrid findet nach Acetylierung ein Zusammenschluß von 2 Mol. statt, der aber nicht zu einem 5-Ring, sondern zu einem Deriv. des Guanazins (II) führt. Die Muttersubstanz des Diphenylguanazins kann auch nach Formel III reagieren, z. B. mit Benzaldehyd zu einem Mono- u. Dibenzalderiv. zusammentreten. — *Diacetyldiphenylguanazin*,  $C_{18}H_{18}O_4N_6$  (II), aus A. Kryställchen

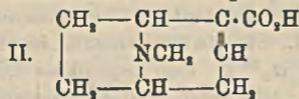
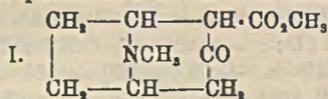
vom F. 268°, ll. in Eg., wl. in A., Aceton, sonst fast unl., l. in Alkalien, unl. in verd. Säuren. — *Monooctyldiphenylguanazin*,  $C_{16}H_{16}ON_6$ , aus vorst. Verb. mit sd.



10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Eg. NaOH, aus A. seidige Nadeln vom F. 228°, zl. in A., Aceton, Eg., wl. in Bzl., Ä., Lg., Chlf., W., l. in verd. Säuren. — *Diphenylguanazin*,  $C_{14}H_{14}N_6$ , aus vorst. Verb. mit sd. HCl, aus A. Blättchen vom F. 198°, l. in Bzl., Aceton, wl. in Ä., Chlf., W., reduziert in der Kälte ammoniakal. Ag Lsg., Fehling u. in alkob. Lsg. in der Wärme CuO. Chlorhydrat wl. in W. — *Tetraoctyldiphenylguanazin*,  $C_{32}H_{32}O_4N_6$ , aus A. Blättchen vom F. 188—189°. — *Benzaldiphenyldiamidodihydro-tetrazin*,  $C_{11}H_{12}N_6$ , aus Bzl., dann aus A. gelbe Kryställchen vom F. 183°, ll. in Bzl. u. A., unl. in W. — *Dibenzaldiphenyldiamidodihydro-tetrazin*,  $C_{23}H_{22}N_6$ , aus Bzl. intensivgelbe Nadeln vom F. 150°, l. in A. u. Ä., mit W. verd. Säuren Abspaltung von Benzaldehyd. (Gazz. chim. ital. 53. 661—67. 1923. Florenz, Ist. Sup.) OHLE.

Richard Willstätter, Otto Wolfes und Horst Mäder, *Synthese des natürlichen Cocains*. (Vgl. WILLSTÄTTER u. PFANNENSTIEL, LIEBIGS ANN. 422. 1; WILLSTÄTTER u. BOMMER, LIEBIGS ANN. 422. 15; C. 1921. I. 733. 736.) Es wurden Tropinoncarbonsäuremethyl- u. -äthylester (vgl. I.) isoliert, die zugleich Analoga des Acetessigesters (in wss. Lsg. beträchtlich enolisiert, also von sauren Eigenschaften) u. tertiäre Basen sind. Ihre Isolierung bei der Darst. durch Einw. von staubförmigem Na auf die Ester der N-Methylpyrrolidindiessigsäure in Cymol wird vor allem erleichtert dadurch, daß sie schön krystallisierende Hydrate bilden. Hinsichtlich der Aufnahme von H sind diese Ketosäureester beständig. — Ein zweiter Weg zum Cocain, die Tropinonsynthese von ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 111. 762; C. 1918. I. 631) aus Acetondicarbonensäure oder deren Ester mit Succindialdehyd u. Methylamin, erfährt eine wesentliche Erweiterung, wenn man die Dicarbonensäure durch die Estersäure  $RO_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  ersetzt. Es wird dann das freie Carboxyl abgestoßen, u. man erhält den Ester der Tropinoncarbonsäure, der ident. ist mit dem Kondensationsprod. des Methylpyrrolidindiessigesters. Aus dem Tropinoncarbonsäureester wird der Ekgoninester am besten erhalten durch Red. mit Na-Amalgam in einer durch HCl eben sauer gehaltenen Lsg. Dabei tritt als Nebenerscheinung Abspaltung des Carboxyalkyls ein, u. zwar entsteht so  $\psi$ -Tropin als Nebenprod. des Ekgoninesters nicht durch Hydrolyse, sondern durch Red. — Das Reduktionsprod. ist nicht einheitlich. Es krystallisiert der  $\psi$ -Ekgoninmethyl-ester aus. Dann sind enthalten im öligen Teil das dem gewöhnlichen Ekgoninester entsprechende Racemat. Dieses rac. Cocain steht dem gewöhnlichen Cocain ebenso nahe, wie das früher beschriebene  $\psi$ -Racemat dem natürlichen Rechtscocain. Die beiden Racemate stimmen eigentümlicherweise im F. überein. Die Spaltung der Racemate ist gelungen, wenn statt des Cocains der r- $\psi$ -Ekgoninester mit der d, $\alpha$ -Bromcampher- $\beta$ -sulfosäure gepaart wurde bei fraktionierter Krystallisation der Salze aus Essigesterlsg. Das schwerer l. Sulfonat ist das Salz der d-Form, des Rechtsekgoninesters vom F. 115°. Aus der Mutterlauge ließ sich die l-Form rein gewinnen, besser bei Einw. der zweiten Bromcamphersulfosäure der Säure, die mit dem l-Ester das schwerer l. Salz liefert. Das zweite, wegen seiner Beziehung zum natürlichen Cocain noch wichtigere Racemat ließ sich durch Krystallisation des Bitartrats zerlegen. Das schwerer l. Salz ist das der l-Base, u. dieses hat sich als ident. mit natürlichem Cocain erwiesen. Damit ist die *Synthese des natürlichen Cocains* („*Rechtscocains*“) vollendet. Von den Cocainen sind somit 2 d- u. 2 l-Formen u. 2 Racemate zugänglich. — Aus den öligen Prodd. der Red. des Tropinoncarbonsäureesters ist ein drittes rac. Ekgonin isoliert worden. Durch Erhitzen mit

Alkalien wird dieses im Gegensatz zu den gewöhnlichen Ekgoninen nicht in eine  $\psi$ -Verb. umgelagert, sondern unter Abspaltung von W. in rac. Anhydroekgonin (II.) verwandelt. In diesem dritten Ekgonin ist die auf der Anordnung des Carboxyls (gegenüber den Tropansegmenten) beruhende Cistransisomerie verwirklicht. Die Beobachtung dieser Isomerie an den freien Aminosäuren steht im Einklang mit den auf Grund von Dipolformeln der Aminosäuren entwickelten Anschauungen von PFEIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1762; C. 1922. III. 607). Es läßt sich danach bisher nicht entscheiden, ob die bekannten Ekgonine die cis-Carbonsäuren der Tropanole sind u. das neue Isomere trans Carbonsäure oder umgekehrt.



Bzgl. der pharmakolog. Ergebnisse im Einzelnen vgl. GOTTLIEB (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 97. 113; C. 1923. III. 409; statt Benzoltropin u. Benzyl- $\psi$ -tropin muß es dort Benzoyltropin bzw.  $\psi$ -tropin heißen!). Das Anästhesievermögen, an den peripheren Nervelementen u. die Giftwrkg. im Zentralnervensystem scheint durch die räumliche Lage der Gruppen im Cocainmol. beeinflußt zu werden. Dadurch eröffnet sich die Aussicht, unter den Isomeren Anästhetica von stärkerer Wirksamkeit u. gleichzeitig von geringerer Giftigkeit wie das Blättercocain, aufzufinden. Die räumliche Anordnung in der  $\psi$ -Reihe scheint das Anästhesievermögen zu begünstigen. — In einer Tabelle wird eine Übersicht über die beiden rac. u. die zugehörigen opt.-akt. Cocaine gegeben.

*Tropinoncarbonsäuremethylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$  (I.); Blättchen aus  $\text{CH}_2\text{OH}$ , F. 111° (korr.); ll. in A. u. Chlf.; swl. in Ä.; reagiert deutlich alkal. — Hydrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; Krystallkrusten aus h. W.; F. unscharf bei 100° unter Abgabe von W., mit dem sich ein Teil verflüchtigt. — Chlorhydrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NCl}$ ; Prismen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; F. 180° (korr.). — *Benzoylverb.*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ ; Nadeln aus Bzl. u. PAe., F. 75–76° (korr.), ll. in A. u. Ä., fast unl. in W.; zeigt keine merkliche anästhesierende Wrkg.; verhält sich in schwefelsaurer Lsg. gegen Permanganat fast wie gesätt.; verd. Alkalien u. Säuren spalten leicht Benzoesäure ab u. bilden Tropinoncarbonsäureester zurück, ehe die Hydrolyse zum Tropinon fortschreitet. — Chlorid der Benzoylverb.; Krystalle aus Essigester, F. 188° (korr.); gibt mit NaNO, eine Fällung vom F. 171° (korr.), mit KJ ein wl. Jodid vom F. 210° (korr.). — *Tropinoncarbonsäureäthylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ , Öl; Kp<sub>35</sub> ungefähr 170°; Kp<sub>0.5</sub> 107°; l. in Chlf., unl. in Ä. — Hydrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; Krystalldrusen auch als Sublimat; F. 63–65°; sl. in A., l. in W., Chlf. u. Ä.; gibt das gesamte W. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab; gibt intensive Eisenchloridrk. — Hydrochlorid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{NCl}$ ; Prismen aus A. u. Ä., F. 168° (korr.); Pikrat, F. 135–136° (korr.), wl. in W. u. Bzl. — *Jodmethylat*; Tafeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 190–191° (korr.). — *Acetondicarbonsäuremethylestersaures Salz*; entsteht durch Eintragen des Dimethylesters in ein auf –5° gekühltes Gemisch aus 50%ig. KOH u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; wird zur B. des Tropinoncarbonsäuremethylesters in wss. Lsg. in eine auf –5° gekühlte wss. Lsg. von Succinaldehyd eingetragen u. mit salzsaurem Methylamin u. mit freiem Methylamin in W. versetzt; aus der Mutterlauge des Methylesters ließ sich noch etwas Tropinon gewinnen.

*r- $\psi$ -Ekgoninmethylester* (WILLSTÄTTER u. BODE, LIEBIGS Ann. 326. 61; C. 1903. I. 841); außer der beschriebenen wasserfreien monoklinen Form wurde ein Hydrat mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  gefunden, das (nach STEINMETZ) tetragonale, bipyramidale Prismen (a : c = 1 : 0,4533) bildet. — Die Benzoylverb. des Esters, das rac.  $\psi$ -Cocain vom F. 81,5°, in die opt. Komponenten zu spalten, gelang nicht. — Bitartrat des r, $\psi$ -Cocains; Nadeln aus A., F. 164°;  $[\alpha]_D^{20} = +89^\circ$  (d = 1,016);

[M] = +39°. — Salzsäures d, $\psi$ -Cocain u. d, $\psi$ -Cocain  $[\alpha]_D^{20}$  = +43,5° (d = 1,008); [M] = +148°. — Bitartrat des d, $\psi$ -Cocains, F. 139° (korr.);  $[\alpha]_D^{20}$  = +42,1° (d = 1,007); [M] = +191°; daraus ergibt sich für d-Weinsäure M = +43°. — d, $\alpha$ -Bromcampher- $\beta$ -sulfo-säures r, $\psi$ -Cocain; Prismen aus W.; F. 182—183°;  $[\alpha]_D^{20}$  = +50,5° (d = 1,005); [M] = +312°. — d, $\alpha$ -bromcamphersulfo-säures d, $\psi$ -Cocain; Prismen; F. 206—207° (korr.);  $[\alpha]_D^{20}$  = +72,5° (d = 1,008); [M] = +446°, während nach der Regel von WALDEN 452° zu erwarten war. — Camphersulfo-säures r, $\psi$ -Cocain, Blättchen, F. 218° (korr.);  $[\alpha]_D^{20}$  = +9,19°. — Camphersulfo-säures d, $\psi$ -Cocain; Nadeln, F. 222° (korr.);  $[\alpha]_D^{20}$  = +37,31°. — d, $\psi$ -Ekgoninmethylester-d- $\alpha$ -bromcampher- $\beta$ -sulfonat; Prismen aus Essigester + A.; nach H., STEINMETZ rhomb. bisphenoid. a : b : c = 0,6338 : 1 : 0,3429; F. 201° (korr.);  $\alpha_D^{20}$  in wss. Lsg. (d = 1,018) +71,42° u. +72,6°; [M] = 364 u. 370. Daraus erhaltener d, $\psi$ -Ekgoninmethylester, F. 116° (korr.);  $[\alpha]_D^{20}$  des natürlichen Präparates in wss. Lsg. = +19,5° (d = 1,007); Chlorhydrat desselben in wss. Lsg.  $[\alpha]_D^{20}$  = +23,67° (d = 1,013). — l, $\psi$ -Ekgoninmethylester; aus der Mutterlauge des Bromcamphersulfonats der d-Verb.; F. 115°; gibt mit d-Methylester das Racemat vom F. 129°. — l, $\psi$ -Ekgoninmethylester-d- $\alpha$ -bromcampher- $\pi$ -sulfonat; nach F. MÜLLBAUER rhomb. bisphenoid. Krystalle; a : b : c = 0,3598 : 1 : 0,6692; F. 243°;  $[\alpha]_D^{20}$  = +43,47°; l, $\psi$ -Ekgoninmethylester,  $[\alpha]_D^{20}$  = +14,74° in 10<sup>1</sup>/<sub>10</sub>ig methylalkoh. Lsg. — Jodmethylat des d, $\psi$ -Methylesters, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>NJ; flimmernde Blättchen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 209°; entsteht sowohl aus dem synthet. oder dem natürlichen Ester, wie auch infolge einer eigentümlichen Umlagerung bei Einw. von CH<sub>3</sub>J auf unverd. l-Ekgoninmethylester in der Kälte; aus unverd. l-Ekgoninester in der Wärme entsteht gleichfalls unter Umlagerung ein Jodmethylat, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>NJ; kurze Nadeln; wl. in k. CH<sub>3</sub>OH, das den von EINHORN u. FRIEDLÄNDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1491 [1893]) für Rechtsekgoninmethylester angegebenen F. 165° aufweist;  $[\alpha]_D^{20}$  = +11,25° in 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. — Der r, $\psi$ -Methylester lieferte stets die Verb. vom F. 185° (korr.) (WILLSTÄTTER u. BODE, LIEBIGS Ann. 326. 69; C. 1903. I. 841), derbe Nadeln oder Stäbchen; dieselbe Verb. entsteht bei Einw. von CH<sub>3</sub>J auf den unverd. r-Methylester der gewöhnlichen Ekgoninreihe. Die wahren l- u. d,l-Ekgoninmethylesterjodmethylate werden hingegen erhalten (begleitet von den HJ-Salzen) beim Behandeln der in CH<sub>3</sub>OH, Chlf. oder Essigester gel. Ester mit CH<sub>3</sub>J. — l-Jodmethylat, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>NJ; F. 164°;  $[\alpha]_D^{20}$  = -17,6—18,2° in 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg.; d,l-Jodmethylat, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>NJ, Stäbchen; F. 162°. — Die Jodmethylate der  $\psi$ -Reihe unterscheiden sich von den Isomeren auch durch ihre größere Beständigkeit gegen Alkalien.

r-Ekgoninmethylester, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N; wurde aus der öligen Mutterlauge des kristallisierten  $\psi$ -Ekgoninmethylesters bei der Red. des Tropinoncarbonsäureesters gebildet (oben als drittes rac. Ekgonin bezeichnet) u. als Chlorhydrat, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>NCl, isoliert. Krystalle, F. 19,5° (korr.); wird durch Alkalilauge in das von WILLSTÄTTER u. BODE beschriebene r, $\psi$ -Ekgonin umgelagert. Die angenommene Konfigurationsbeziehung u. Analogie mit Tropin u.  $\psi$ -Tropin findet dadurch Bestätigung. — r-Cocain, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N; aus dem öligen Ekgoninester mit Bzl. u. Benzoesäureanhydrid unter Rückfluß; rhomb. Prismen aus PAe.; nach H. STEINMETZ rhomb. bipyramidal; a : b : c = 0,6192 : 1 : 0,6223; F. 79—80° (wie r, $\psi$ -Cocain), aber Mischungseprobe Erniedrigung um etwa 20°; steht in seinen Eigenschaften dem gewöhnlichen Cocain näher als dem sog. Rechtcocain u. dem  $\psi$ -Racemat. — C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N · HCl; Täfelchen (nach F. MÜLLBAUER komplizierte Zwillingenverwachungen stark doppelbrechender zweiachsiger Krystalle); F. 187° (korr.). — Nitrat, Jodid u. HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz ll. — Permanganat Krystalle. — Jodmethylat; F. 169° (korr.) wie l-Cocainjodmethylat (F. des d, $\psi$ -Cocainjodmethylats 172° korr., der r, $\psi$ -Verb. 213° korr.). — Die Spaltung dieses rac. Cocains ergab

ein *Bitartrat des synthet. Cocains*,  $C_{11}H_{17}O_{10}N$ ; rhomb. bisphenoid. Prismen ( $a : b : c = 1,5611 : 1 : 0,7054$ ); F. 114–115° aus W. mit  $2H_2O$ ;  $[\alpha]_D^{20}$  in wss. Lsg. ( $d = 1,011$ ) =  $-40,3^\circ$  (Bitartrat des natürlichen Cocains zeigte gleiche Krystallform u. gleichen F.;  $[\alpha]_D^{20} = 417^\circ$  ( $d = 1,011$ )). — *Die freie Base* der synthet. Verb.  $C_{17}H_{21}O_4N$ , Prismen aus Ä.; F. 97–98° (auch im Gemisch mit natürlichem Cocain);  $[\alpha]_D^{20}$  in Chlf. ( $d = 1,463$ ) =  $-16,15$  (für natürlichen Cocain angegeben  $-16,412^\circ$ ). Das HCl-Salz (aus alkoh. Lsg. mit äth. HCl) zeigte den richtigen F. 192° (im DABV., S. 120 unrichtig angegeben). Die d,l-Base mit l-Weinsäure *d-Cocain-l-Bitartrat*,  $C_{11}H_{17}O_{10}N$ ; Krystalle mit  $2H_2O$ ; F. 112°. — Das daraus isolierte *d-Cocain*,  $C_{17}H_{21}O_4N$ , bildet aus Ä. monokline Prismen (nach H. STEINMETZ monoklin phenoid.,  $a : b : c = 0,8551 : 1 : 1,0248$ ), u. erweist sich vollkommen ident. mit dem natürlichen Cocain; F. 98°. — *r-Ekgonin*,  $C_9H_{15}O_3N$ . Das von WILLSTÄTTER u. BODE (LIEBIGS ANN. 326. 44. 54; C. 1903. I. 841) aus Tropinonatrium mit  $CO_2$  neben dem  $\psi$ -Ekgonin erhaltene Nebenprod. hat nicht die ihm zugeschriebene Konst. einer  $\psi$ -Tropin-O-carbonsäure, die Angaben gelten vielmehr für das isolierte *Racemat des gewöhnlichen Ekgonins*. Es entstehen bei dieser Rk. d,l, $\psi$ -Ekgonin u. d,l-Ekgonin. Die Hydrolyse des d,l-Cocains oder des entsprechenden Ekgoninmethylesters mit Barytwasser bei Zimmertemp. ergaben *rac. Ekgonin*,  $C_{15}H_{19}O_3N$ ; Tafeln aus 90%ig. A. mit  $3H_2O$  (nach STEINMETZ monoklin prismat.); schm. wasserhaltig unscharf zwischen 93 u. 118°, wird wieder fest u. schm. nochmals u. unter Zers. bei etwa 212° (rasch erhitzt), bei etwa 203° (bei langsamerem Erhitzen). — Halbchlorhydrat,  $C_{15}H_{19}O_3N_2Cl$ ; Täfelchen, F. 247° (Zers.); swl. in A. — Goldchlorwasserstoffsäures Salz; Nadeln aus h. W., F. 205° (bei einem Präparat F. 175°).

*Drittes rac. Ekgonin (cistransisomere Tropanolcarbonsäure)*,  $C_9H_{15}O_3N$ ; wird aus dem Nebenprod. der Red. des Tropinoncarbonsäureesters durch Hydrolyse mit W. isoliert u. ist ein geometr. Isomeres der beiden bekannten Racemate; Prismen aus h. W. mit  $2H_2O$ ; schm. bei 110° unter Wärmeverlust; erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder u. schm. abermals bei 229° (korr.) unter Aufschäumen; ist beständig gegen Permanganat u. schwefelsaure Lsg.; nach F. MÜLLBAUER triklin pedial,  $a : b : c = 1,2494 : 1 \dots$  —  $C_9H_{15}O_3N \cdot HCl \cdot H_2O$ ; Kryställchen; F. 230–233°; swl. in A. — Das neue Ekgonin gibt mit konz. Alkalien oder mit Eg-HCl *rac. Anhydroekgonin*,  $C_{15}H_{19}O_3N$  (II.); entsteht auch aus d,l-Ekgonin mit h. Eg-HCl, schwieriger aus d,l, $\psi$ -Ekgonin; Krystalle mit 1 Mol.  $H_2O$ ; F. 226–230° unter Zers.; ll. in W., swl. in k. A.; gibt ein gut krystallisierendes Perbromid u. Perjodid; entfärbt Permanganat in schwefelsaurer Lsg. sofort; nimmt bei der katalyt. Hydrierung die molekulare Menge H auf. — Methylesterjodmethylat; F. 180° (LIEBIGS ANN. 434. 111–39. 1923. München, Bayer. Akademie d. Wiss. u. E. MERCK, Darmstadt.)

BLOCH.

F. Angelico und F. Monforte, *Über die Spaltung des Kaliumatraktylats*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 36. II. 636; C. 1907. I. 283.) Während die *Farbenrk. mit konz.  $H_2SO_4$*  (violett) nur das Kaliumatraktylat selbst gibt, tritt die früher angegebene *Rk. mit  $H_2SO_4$  u. Piperonal* (rot) auch mit Atraktiliretin u. Atraktiligenin auf. Auch andere Oxyaldehyde reagieren in gleicher Weise, so *Vanillin*, *Opiansäure*, *Protocatechualdehyd*, *Resorcyaldehyd*, *Gentisinaldehyd*, während aromat. Oxy-säuren u. Phenole diese Farbenrk. nicht liefern. Furfurol gibt mit dem Glucosid nur eine rötliche Färbung, die auch viel langsamer erscheint als die mit den Oxyaldehyden. Der gesamte S des K-Atraktylats,  $C_{10}H_9O_1S_2K$ , liegt als *Esterschwefelsäure* vor u. kann mit sd. HCl abgespalten werden. Der Gehalt an *Valeriansäure* wurde durch alkal. Verseifung zu 11,78 bzw. 11,67% gefunden; ber. 12,11%. Der *Glucosegehalt* wurde nach Spaltung mit 1%ig.  $H_2SO_4$  durch Titration mittels Febling zu 20,88% ermittelt; ber. 21,31%. — *Atraktiliretin*,  $C_{14}H_{19}O_4$ , aus  $CH_3OH$ . Kry-

stalle vom F. 168°; linksdrehend; red. nicht Fehling. — *Atraktiligenin*,  $C_{14}H_{22}O_4$ , amorphe M., die in W. allmählich erhärtet, F. ca. 190°. — Beide Substanzen sind saurer Natur, ll. in fixen Alkalien, langsam in Alkalicarbonaten, reagieren nicht mit  $NH_4OH$  oder Phenylhydrazin, enthalten keine Oxymethylengruppen, geben mit  $HNO_3$  Nitrophenole, intensiv gelb l. in W., mit Alkalien rötlich. Atraktiligenin entfärbt  $KMnO_4$ -Lsg., enthält also Doppelbindungen. Acetyl- u. Benzoylderivv. sind Sirupe. (*Gazz. chim. ital.* 53 808—12. 1923. Messina, Univ.) OHLE.

W. Lipschitz und J. Weber, *Über Methämoglobin*.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$ ,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  u.  $AsH_3$  bilden nur bei Zutritt von  $O_2$  Methämoglobin, verändern dagegen reduziertes Hämoglobin nicht.  $C_6H_5 \cdot NHOH$  im Überschuß verwandelt Methämoglobin weiter in reduziertes Hämoglobin.  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2O$ , Azo-, Azoxy- u. p-Oxyazobenzol sind ohne unmittelbare Blutwrgk. Chinon,  $O : C_6H_4 : N \cdot OH$  u.  $HO \cdot N : C_6H_4 : N \cdot OH$  wirken in absteigender Stärke methämoglobinbildend;  $O : C_6H_4 : NCl$  ist dagegen etwa 5 mal so blutgiftig wie Chinon selbst, dem wieder Phenanthrenchinon nahe steht.  $NH_4OH$  zerfällt unter der katalyt. Wrgk. des Blutfarbstoffes bei 20° rasch in  $N$  u.  $NH_3$ . Die B. von  $NH_3$  hängt von der Menge anwesenden Hämoglobins ab u. erreicht bei einem Verhältnis von 2 Mol.  $NH_4OH$  : 1 Mol. Hämoglobin nahezu ihr Maximum; dieses beträgt bei der Einw. von Oxyhämoglobin 33% d. Th., von reduziertem Hämoglobin 47% d. Th. Umgekehrt steigt die  $NH_3$ -Ausbeute proportional der Menge zugesetzten  $NH_4OH$  zwischen 1 u. 20 Mol., wodurch der katalyt. Charakter der Rk. bewiesen wird. Auch Methämoglobin katalysiert die  $NH_3$ -B., die also von der Methämoglobinb. unabhängig ist. Dagegen ist diese mit größter Wahrscheinlichkeit in den oxydo-reduktiven Zerfall des  $NH_4OH$  eingeschaltet. Hämoglobin fungiert also gleichzeitig als Katalysator u. Oxydandum; daraus geht die Schwierigkeit stöchiometr. Formulierung der Methämoglobinb. hervor. Andererseits ergibt sich eine Erklärung dafür, daß  $NH_4OH$  im Gegensatz zu  $C_6H_5 \cdot NHOH$  auch aus reduziertem Hämoglobin Methämoglobin bildet.  $NH_3 \cdot OCH_3$  wandelt trotz des an  $N$  u.  $CH_3$  gebundenen O Atoms reduziertes Hämoglobin wie Oxyhämoglobin in braunes Methämoglobin um. Sämtliche untersuchten Hydroxylaminsulfosäuren sind gegenüber Blut wirkungslos. Bei der Einw. von  $AsH_3$  auf reduziertes Hämoglobin u. nachträglichem Zutritt von wenig  $O$  wurde ein Hämoglobinderiv. mit dem charakterist. u. gegen  $NH_3$  unempfindlichen Streifen  $\lambda = 608-25 \mu$  erhalten, das bei weiterem Schütteln mit  $O$  in Methämoglobin übergeht. Das so darstellbare Zwischenprod. scheint ident. mit dem zuerst von FILEHNE (*Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak.* 9. 329) beschriebenen „Nitrobenzohämoglobin“, das sich demnach als unspezif. erweist. (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 132. 251—74. Frankfurt a. M., Univ.) GUGGENHEIM.

Mona Adolf, *Physikalische Chemie der Globuline*. II. *Das Säureglobulin*. (I. vgl. Kolloidchem. Beihefte 17. 1; C. 1923. III. 1027.) Die Einw. von Säuren auf durch Elektrodialyse aus patholog. Fl. hergestelltes Globulin zeigt Ähnlichkeit mit der Einw. von Alkalien. Säureprotein nimmt im Säureüberschuß ein konstantes Vielfaches der für prakt. Neutralität erforderlichen Menge auf; die Änderungen in der Ionisation bei steigendem Säurezusatz kommen in den zugehörigen Reibungskurven nur teilweise zum Ausdruck. Potentiometr. Meßbarkeit eines Säures gestattet eine Schätzung der Ionisation. Die Verb. des Globulins mit Säure sind im Gegensatz zu Alkaliglobulinen weitgehend hydrolyt. gespalten. Das Säureanion übt unabhängig von der Stärke der Säure besondere Einflüsse aus. — Die Herst. der Säureglobuline erfolgt analog den Alkaliglobulinen. — Das Verbindungsvermögen des Globulins nimmt ohne erkennbare Beziehung zu Stärke u. Wertigkeit der Säuren zu:  $CH_3COOH < H_3PO_4 < HCl < H_2SO_4$ . Für  $HCl$  u.  $H_2SO_4$  erscheint die Bindung zeitlich verlaufend. Es kann aber kein Anhaltspunkt für eine im Säureüberschuß erfolgende Erschließung bas. Valenzen gefunden werden. —

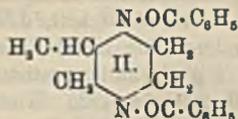
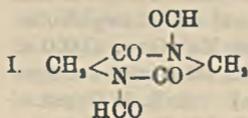
Die im Säureüberschuß erfolgende Vermehrung der inneren Reibung nimmt für die Mineralsäure zu in umgekehrter Reihenfolge wie die Säurebindung. — Das Reibungsmaximum entspricht dem Ionisationsmaximum. — Ein Teil der Säure ist molekular an das Globulin angelagert; die angelagerte Säuremenge ist von der Natur des Anions abhängig u. der Größe der Hydratation umgekehrt proportional. — In eiweißgesätt. Lsg. u. Säureüberschuß beträgt die Beweglichkeit des positiven Globulinions  $50 \frac{1}{\Omega}$ . Trotz der molekularen Anlagerung der Säure verhalten sich Säureglobuline wie typ. Salze. — Die Wertigkeit, d. h. die auf ein Säureglobulinmolekül entfallenden Säureäquivalente, berechnet Vf. aus dem Mol.-Gew. 12000 u. dem mit 0,0062 Mol. Säure pro 1 g Globulin bestimmten Säurebindungsvermögen zu 7. (Kolloidchem. Beihefte 18. 223—74. 1923. Wien, Univ.) A. R. F. HESSE.

Mona Adolf, *Physikalische Chemie der Globuline*. III. *Salzglobuline*. (II. vorst. Ref.) Die Herst. dieser nur im Salzüberschuß beständigen Verbb. erfolgt dadurch, daß man zu 0,01-n. Na oder Cl-Globulinat eine zur Lsg. hinreichende Menge NaCl gibt u. dann neutralisiert, was am besten mit 0,01-n. Cl- bezw. Na-Globulinat vorgenommen wird. Man erhält Lsgg., die reicher an Globulin sind als Blutplasma. Es wird nachgewiesen, daß dieses „synthetische“ Globulin alle Eigenschaften des natürlichen hat. Auf ein Mol. Globulin entfallen 4 Mol. Alkalichlorid, da an 1 g Globulin bei einer Endkonz. von etwa 0,1-n. Alkalichlorid etwa  $3,2 \cdot 10^{-3}$  grammäquivalente Alkaliionen gebunden werden. — Salzglobuline dissoziieren nach dem Schema  $GlMe^+ \cdot Cl^-$ . — Die mehr als die Hälfte des Reibungswertes einer Na-Globulinatlg. gleicher Eiweißkonz. betragende innere Reibung ist unabhängig von der Natur des Salzanions. — Alkalichloridglobulinlsgg. reagieren schwach sauer ( $[H^+] = \text{etwa } 5 \cdot 10^{-6}$ ); die  $H^+$  entstehen durch Hydrolyse aus dem Salzglobulin. Bei 0,1-n. KCl u. 2,3% Globulingehalt beträgt der von weiterem Salzzusatz dann unbeeinflusste Hydrolysegrad 0,1%. — Beim Verdünnen steigt die  $[H^+]$ , bis bei  $[H^+] = 1 \cdot 10^{-5}$  Globulin ausfällt; im Nd. ist der Metallanteil des Salzes enthalten, so daß auch dieser Vorgang eine Hydrolyse nach dem Schema  $GlMeOH + HX$  darstellt. — Ganz geringe Mengen Säuren bewirken eine Fällung des Salzglobulins, die im Überschuß von Mineralsäure l., in überschüssiger  $CH_3COOH$  unl. ist. — Säure- u. Salzglobulin sind nicht nebeneinander in Lsg. beständig. — Alkali-hydroxyd wird in beträchtlichen Mengen von Salzglobulin gebunden, ohne daß ein Nd. entsteht. — Weder  $\frac{1}{4}$  noch  $\frac{1}{2}$  Sättigung der Salzglobulinlsg. mit  $(NH_4)_2SO_4$  ist hinreichend, um quantitative Fällung zu erreichen. — Der sog. isoelekt. Punkt des Globulins (als Löslichkeitsminimum) ist von den quantitativen Verhältnissen von Globulin u. Pufferlsg., sowie der Natur der Puffer abhängig u. bedeutet diejenige  $[H^+]$ , bei der das entsprechende Salzglobulin nicht mehr existenzfähig ist u. die freie Säure nicht mehr genügt, um das vorhandene Globulin in Lsg. zu halten. Die stärkste Ausflockung erfolgte bei  $[H^+] = 9,35 \cdot 10^{-6}$  mit Acetatpuffer. — Die Salzbindung durch das Eiweißmolekül erfolgt wahrscheinlich am N der  $NH_2$ -Gruppe, gemäß dem Schema  $HOOC \cdot R \cdot NH_2 \cdot KCl$  (vgl. HARDY, Journ. of Physiol. 33. 251; C. 1916. I. 688). (Kolloidchem. Beihefte 18 275—313 1923. Wien, Univ.) A. R. F. H.

H. Studel und E. Peiser, *Über die Kohlenhydratgruppe der Thymonucleinsäure*. Die Verss. zeigen, daß die Rkk, die FEULGEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 100. 241; C 1918. I. 450) bei der Säurespaltung der Thymonucleinsäure feststellte u. auf die Ggw. einer glucalähnlichen Substanz zurückführte, einem in Ä. l. u. mit Wasserdampf flüchtigen Prod., wahrscheinlich Furfural zugeschrieben werden müssen. Das Kohlenhydrat der Thymonucleinsäure ist nach der Ansicht der Vf. wahrscheinlich Glucose, welche infolge ihrer Bindung an  $H_3PO_4$  mit den üblichen Rkk. nicht nachgewiesen werden kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 132. 297—300. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

E. Abderhalden und W. Stix, *Weitere Studien über die Struktur des Eiweiß-*

*moleküls.* Bei der Einw. von HCOOH auf Glycinanhydrid entsteht *Diformyldiketopiperazin* (I.), beim Leucylglycinanhydrid gelingt die Einführung der Formylgruppe nicht. D-1-Leucylglycinanhydrid u. Glycyl-d-alaninanhydrid liefern mit  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CO})_2\text{O}$  Diacetylverb. Polypeptide lassen sich in Form ihrer Ester acetylieren. Bei der Einw. von Na auf Glycinanhydrid, Alanylglycinanhydrid u. Leucylglycinanhydrid in alkoh. Lsg. entstehen die entsprechenden *Piperazine* in geringer Ausbeute. Das



aus Alanylglycinanhydrid entstandene *Methylpiperazin* (II.) konnte im Wasserdampfdest. isoliert werden. Auch bei der Red. von *Seidenpepton* mit Na u.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$  entstanden mit Wasserdampf flüchtige Piperazine, darunter wahrscheinlich *Methylpiperazin*. Polypeptide werden in alkoh. Lsg. durch Behandeln mit Na nicht verändert.

*Diformylglycinanhydrid* (I.). Der nach dem Abdest. der überschüssigen HCOOH zurückbleibende Sirup wird aus A. umgelöst u. erstarrt zu Rosetten vom F. 112°. — *Acetylverb.* des *Glycyl-d-alaninanhydrids*, glänzende Blättchen aus Chlf. + PAe. F. 47° (uncharf). Das Acetylderiv. des Leucylglycinanhydrids konnte nur als Sirup erhalten werden. — *Diacetylleucylglycine*,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CON}(\text{OC} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Das Prod. der Einw. von  $\text{CH}_3(\text{CO})_2\text{O}$  auf Leucylglycinesterchlorhydrat wird mit NaOH verseift. Aus A. + PAe. gelbliches Pulver, F. 95°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 132. 238—50. Halle a. S., Univ.) GUGGENHEIM.

## E. Biochemie.

**M. M. Brooks**, *Neue quantitative Beobachtungen über das Eindringen von Säuren und Alkalidicarbonaten in lebende und tote Zellen.* (Vgl. Proc. of the Soc. f. exp. biol. and med. 17. 430; C. 1923. III. 495.) Mineralsäuren, Wein-, Citronen-, Oxal- u. Trichloressigsäure vermehrten die freie  $\text{CO}_2$  im Zellsaft der Grünalge *Valonia* durch Zerlegung vorhandenen Dicarbonats (solange eine Spur  $\text{CO}_2$  vorhanden, sank  $\text{pH}$  nicht unter 5,2), Essigsäure, Butter-, Benzoe- u. Salicylsäure drangen rasch ein, fast ohne B. von freier  $\text{CO}_2$ . Wurden die Pflanzen in  $\text{CO}_2$ -haltigem Seewasser von  $\text{pH}$  7,2 oder in 0,03 molaren Lsgg. von  $\text{KHCO}_3$ - oder  $\text{NaHCO}_3$  in Seewasser ( $\text{pH} = 7,8$ ) gehalten, so zeigte sich rasche Zunahme von freier  $\text{CO}_2$  mit vorübergehendem Sinken von  $\text{pH}$  auf 5,2, am raschesten bei  $\text{KHCO}_3$ . Da äquimolekulare Lsgg. von NaCl, KCl oder  $\text{KNO}_3$  keine Veränderungen der Zellrk. hervorriefen, sind diese als spezif. Wrkg. von  $\text{HCO}_3^-$  aufzufassen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 384—85. 1923. Washington [D. C.], Hyg. lab.; Ber. ges. Physiol. 22. 326—27. 1924. Ref. SCHOEN.) SPIEGEL.

**Oran Baber**, *Durchlässigkeit der Zelle für Elektrolyte.* Vf. stellt folgende Hypothese auf: „Die n. elektr. Ladung der die Plasmahaut aufbauenden Teilchen ist negativ. Alle Salze können bzgl. Wrkg. auf die Plasmahaut in negative u. positive eingeteilt werden. Negative Salze u. Alkalien bewirken eine Trennung der Membranpartikel, damit Verminderung des elektr. Widerstandes u. Erhöhung der Permeabilität. Positive Salze u. Säuren haben zunächst umgekehrte, später gleichsinnige Wrkg.“ Daraus leitet er folgende Regel ab: „Neutralsalzlsgg. gleichen osmot. Wertes u. gleicher Leitfähigkeit wie Seewasser bewirken anfänglich Fallen, später Steigen der Permeabilität, wenn die Wertigkeit des Kations  $>$  die des Anions ist, im umgekehrten Falle sofortiges Steigen; bei gleicher Wertigkeit beider hängt die Wrkg. von der relativen Größe der Ionen u. der Dichte ihrer elektr. Ladungen ab. Salze von verschiedener elektr. Wrkg. auf das Protoplasma können

in Mischung von geeigneter Zus. ihre Wirksamkeit aufheben.“ (Botan. gaz. 75. 298—308. 1923; Ber. ges. Physiol. 22. 327. 1924. Ref. ARNBECK.) SPIEGEL.

W. Biedermann, *Über Wesen und Bedeutung der Protoplasmalipide*. Pflanzliches wie tier. Plasma enthält Lipide in ungeahnter Menge, wenn man als solche mit BANG vorläufig alle Zellbestandteile zusammenfaßt, die durch A., Ä., Chlf., Bzl. u. ä. extrahiert werden können. Normalfett tritt unter den hierher gehörenden Stoffen n. meist zurück; die Hauptrolle spielen *lecithinartige Phosphatide*, die wegen ihres Zustandes in den Zellen mkr. nicht zu erkennen sind. Man hat weniger an eine chem. als an eine adsorptive Bindung zu denken, denn die Lipide können schon durch Auskochen mit A. aus Muskeln wie Nierenzellen vollständig herausgel. werden. Ausäthern dagegen ist nicht geeignet, die ganze Menge von Lipoiden („Fett“) frei zu machen. Künstliche Verdauung vermag als Hilfsmittel der quantitativen Analyse wie als mikrochem. Methode über Verteilung u. Mengenverhältnisse der Zelllipide Aufschluß zu geben. Die vom Vf. beschriebene *Thymolrk.* ermöglicht die tropfige Entmischung schon nach kurzer Einw. von Pepsin oder Trypsin. Vor Verdauung schützende Lipide sind, wie Verss. über den Einfluß der durch A. u. Ä. extrahierbaren Stoffe auf die Verdaulichkeit pflanzlichen Protoplasmas erweisen, nicht nur in der Grenzschicht pflanzlichen Plasmas voraussetzen, sondern auch in feinsten Verteilung im Innern anzunehmen. Es besteht wohl eine nicht qualitative, aber quantitative Differenzierung einer „*Plasmahaut*“, d. h. „*Lipoidhaut*“. — Während pflanzliches Plasma bei künstlicher Verdauung nicht merklich angegriffen wird, auch wenn es vorher abgestorben war, nach Extraktion der Lipide aber leicht verdaulich wird, zeigen tier. Zellen eine gleiche Widerstandsfähigkeit wie pflanzliche immer nur während des Lebens u. verlieren bei künstlicher Verdauung in abgestorbenem oder auch nur geschädigtem Zustande gleich in der ersten Zeit reichlich Eiweiß. Bei der Verdauung tier. Zellen bleibt auch bei tagelanger Einw. immer ein unverdaulicher Rückstand, selbst wenn zuvor die Lipide durch kochenden A. extrahiert wurden, während pflanzliches Plasma nach solcher Vorbehandlung restlos gel. wird. Jedenfalls enthält tier. Plasma zwei bzgl. ihrer Angreifbarkeit durch Verdauungsfermente ganz verschiedene Anteile von Eiweißstoffen, von denen der eine aus toten Zellen ohne weiteres leicht herausgel. wird, während der andere auch nach vorhergehender Extraktion der Lipide mit h. A. u. Ä. kaum angegriffen wird. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 202. 223 bis 258. Jena, Physiol. Inst.) WOLFF.

Hans Handovsky, Eveline du Bois-Reymond und Christa Marie von Strantz, *Beeinflussung der Vitalität von Protozoen durch chemische Reize, gemessen an der Teilungsgeschwindigkeit*. Auf *Balantiophorus minutus* wirkte  $As_2O_3$ , *Cantharidin*, *Undecylensäurevanillylamid*, *Amylnitrit*, *Histamin* ein. Die absol. Zahl der Teilungen ist nur bei *Histamin* deutlich vermehrt. Bei  $As_2O_3$  u. *Cantharidin* wurde aber bei manchen Konz. eindeutig ein Überwiegen der Zahl der Individuen beobachtet. Vielleicht produzieren die durch *Histamin* getöteten oder geschädigten Zellen Substanzen, die die Teilungsgeschwindigkeit der übrigen, wahrscheinlich vitaleren, anregen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 100. 273—87. Göttingen, Pharmak. Inst.) WOLFF.

#### E<sub>1</sub>. Pflanzenchemie.

Einar Hammarsten, *Zur Kenntnis der biologischen Bedeutung der Nucleinsäureverbindungen*. Untersucht wird die Abhängigkeit des osmot. Druckes, der Viscosität u. anderer Eigenschaften der Salze der Thymonucleinsäuren von Milieuänderungen, wodurch sich manche Eigenschaften der Zellkerne erklären lassen. — Die Darst. des Na Salzes der Thymonucleinsäure ( $Na_4T$ ) wird beschrieben. — Die Dissoziationskonstanten der vierbas. Säure sind  $4,3 \cdot 10^{-8}$ ;  $2,2 \cdot 10^{-4}$ ;  $(5 \cdot 10^{-6})$ ;

( $7 \cdot 10^{-6}$ ); die beiden letzten stimmen nur in der Größenordnung. — Der Dissoziationsgrad konnte nicht bestimmt werden; aus der Ionenverteilung bei Dialyse in NaCl-haltiger Lsg. wurde ein scheinbarer Dissoziationsgrad von etwa 0,25 ermittelt. — Der de Vries-van't Hoff'sche Faktor ist in Lsgg. von Elektrolyten mit ungleich großen Ionen bei sehr großem Verhältnis zwischen den Voll. des großen u. kleinen Ions gleich 1. Bei Verminderung dieses Verhältnisses steigt der Faktor  $\nu$ , um zuletzt in bekannter Weise den Dissoziationsgrad auszudrücken. — Das Vorkommen der Thymonucleinsäure in der Zelle als Salz mit großen (etwa Eiweiß-) u. kleinen (etwa  $\text{Na}^+$ -) Ionen müßte eine besondere Regulierung des osmot. Druckes ermöglichen. —  $\text{Na}_4\text{T}$  zeigt bei neutraler Rk. einen starken Donnaneeffekt. Das Salz müßte dem Kern andere Eigenschaften als dem Protoplasma verleihen, indem kleine Neutralsalzkonz. den osmot. Druck des Kerns stark, den des Plasmas wenig ändern werden. — Die innere Reibung von  $\text{Na}_4\text{T}$  ist sehr hoch; das Salz bindet in verd. wss. Lsg. 400mal sein eigenes Vol. Wasser. — Bei Erniedrigung der Viscosität tritt eine nur teilweise reversible Gallertbildung ein, welche als ein hypothet. Faktor im Zustandekommen der Heterogenität im Zellkern betrachtet wird. — Die relative innere Reibung von  $\text{Na}_4\text{T}$  wird durch dreiwertige Kationen stärker als durch zwei- u. einwertige sowie auch durch Säuren gesenkt. — Das gelatinierende a-Salz der Thymonucleinsäure wird als Denaturierungsprodukt angesehen. — Das Glykokollsalz der Thymonucleinsäure wird bei fortschreitender Dialyse vollständig hydrolyt. gespalten. — Bei Überschuß an Eiweiß bestehen Salze von Thymonucleinsäure u. Eiweiß vom isoelekt. Punkt  $p_H = 4,7$  bis zur nächsten Nähe des isoelekt. Punktes; bei größerer Konz. an Nucleinsäure sind die Salze schon bei  $[\text{H}^+] < 3 \cdot 10^{-3}$  l. in W. — Eiweiß mit dem isoelekt. Punkt  $p_H = 4,7$  wird innerhalb der beiden ersten Dissoziationsstufen der Nucleinsäure bei steigenden  $p_H$  mit größerer Geschwindigkeit gebunden als innerhalb der beiden letzten Dissoziationsstufen. — Neutrale Salze zwischen Nucleinsäure u. Diaminosäuren werden bei fortschreitender Dialyse schon bei Ggw. geringer Mengen NaCl so gespalten, daß das Na-Salz der Thymonucleinsäure u. das Chlorid der Diaminosäure entstehen. Diese doppelte Umsetzung tritt wahrscheinlich bei Nucleohistonen bei sehr großer NaCl-Konz. ein u. kann auch für saure Eiweißsalze der Nucleinsäure wahrscheinlich gemacht werden. — Histonsalze der Thymonucleinsäure sind l. in W., wenn mindestens zwei Na-Atome mit einem bas. Äquivalent Histon u. einem Mol. Thymonucleinsäure verbunden sind. (Biochem. Ztschr. 144. 383 — 465. Stockholm, Karolin. Inst.)

A. R. F. HESSE.

H. v. Euler und K. Josephson, *Die Saccharase als amphoterer Elektrolyt und als Kolloid.* (Vgl. S. 1203.) Keine Saccharase ist ein amphoterer Körper; mit fortschreitender Reinigung treten die bas. Eigenschaften stärker hervor, das Enzym wird dann besser von Kaolin adsorbiert. — Der wesentliche Teil der Saccharase ist ein N-haltiger Komplex, der an native Eiweißstoffe erinnert, aber hinsichtlich der charakterist. Eiweißrkk. von den bekannten Proteinen abweicht. — Am Präparat mit  $I_f = 242$  u. 0,13% Asche bestimmten Vff. aus dem Säurebindungsvermögen, sowie aus dem Ag-Äquivalent für Vergiftung die bas. Dissoziationskonstante  $K_b = 4,3$  bzw.  $5,5 \cdot 10^{-11}$ ;  $K_a$  ist etwa  $10^{-7}$ . Hieraus berechnet sich der isoelekt. Punkt zu etwa  $10^{-5}$ . — Mit einem Auslaufviscosimeter für 1 ccm fanden Vff., daß die Viscosität einer 0,78%ig. Saccharaselg. von  $p_H 2,7$  bis  $p_H 4,5$  etwas abfällt, von  $p_H 5$  ab steil ansteigt u. nach dem Maximum  $p_H 6$  steil abfällt. Der isoelekt. Punkt dürfte also bei der Acidität des Viscositätsminimums ( $p_H 4,5-5$ ) liegen. Das Optimum der Sorption an  $\text{Al}(\text{OH})_3$  u.  $\text{La}(\text{OH})_3$  liegt bei  $p_H = 6$ ; vielleicht sind dieselben Eigenschaften, welche die Viscosität des amphoterer Enzyms erhöhen, zum Teil auch für die gesteigerte Sorption verantwortlich. — Aus diesen Tatsachen entwickeln Vff. eine Vorstellung für die Saccharase-Bohrzucker-Verb.,

nach der ohne den wichtigen Proteinteil der Saccharase der Übergang der reaktionsvermittelnden Moleküle I. Ordnung in die II. Ordnung nicht erfolgt. Genaueres über diese Ansicht, der Vf. nur den Wert eines Programmes für weitere Studien belegen, siehe im Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 183. 279—97. Stockholm, Univ.)

A. R. F. HESSE.

Richard Willstätter und Karl Schneider, *Zur Kenntnis des Invertins*. V. (IV. vgl. WILLSTÄTTER u. WASSERMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 181; C. 1923. I. 606.) Die Methoden der früheren Mitteilungen zur Reinigung des Invertins werden dadurch verbessert, daß man das Invertin aus unverd. gealtertem Hefeautolysat (vgl. dagegen IV. Abh.) mit Kaolin adsorbiert, wobei man so stark ansäuert, wie es bei kürzester Operationsdauer noch von dem Enzym vertragen wird. Adsorbiert man so aus 10%ig. essigsaurer Lsg., so erhält man unmittelbar aus Hefeautolysat Invertin vom Zeitwert 0,284. Den bis heute höchsten Reinheitsgrad vom Zeitwert 0,163 (S. W. = 6,14; If = 374) hat ein Präparat, das wie oben beschrieben durch Kaolin- u. nachfolgende Tonerde-Adsorption gereinigt wurde. — Im präparativen Reinigungsgang konnte dann eine Zerlegung des Enzymes in leichter u. schwerer adsorbierbare Fraktionen u. weiter die Trennung des adsorbierten Anteiles in leichter u. schwerer eluierbare erreicht werden. Bei so erhaltenen Fraktionen schwankt der N-Gehalt der Präparate vom Zeitwert 0,25 bis 0,37 zwischen 10,24 u. 5,41%. Die von v. EULER u. JOSEPHSON (Ber. Dtach. Chem. Ges. 56. 446; C. 1923. I. 1331) aufgeworfene Frage, ob zwischen dem N-Gehalt u. der Inversionsfähigkeit Proportionalität bestehe, ist zu verneinen. — Bei einigen dieser Fraktionen wird mit den empfindlichsten Proben kein Eiweiß mehr nachgewiesen, während andere mehr oder minder deutliche Rk. zeigen. Invertin gehört weder zu den Kohlenhydraten noch zu den Eiweißkörpern; die Enzymnatur kann aber heute nicht mit einer chem. Gruppendifinition erklärt werden. Diese Schlußfolgerungen beruhen nicht auf den Eigenschaften aller, sondern nur einzelner Präparate, da nach Rasse u. Beschaffenheit der Hefe, Art u. Reifezustand der Autolysate, sowie dem Gang der Reinigung die Invertinpräparate voneinander verschieden sind; gelingt es aber bei einem einzigen hochwertigen Invertinpräparat, das Fehlen von Kohlenhydrat oder Protein zu zeigen, so ist der Beweis geliefert, daß diese Stoffe für die Zusammensetzungen des Invertins ohne Belang sind.

Die Beständigkeit der Saccharase in den Adsorbaten ist je nach dem Adsorbens verschieden. In *Tonerdeadsorbaten* nicht sehr hohen Reinheitsgrades bleibt die Invertinwrkg. unverändert, während man schon bei Präparaten vom Zeitwert 0,23 an Verluste bis zu rund 50% hat. Anscheinend wird ein Teil des Enzymes bei der Adsorption zerstört, da man dann in den Elutionen noch weniger Invertin findet, als in den Adsorbaten bestimmbar ist. Invertin hohen Reinheitsgrades wird wohl infolge der Verarmung an Phosphat schwerer durch  $\text{NH}_3$  als durch Alkali-phosphat aus Adsorbaten freigelegt. — *Kaolin* adsorbiert aus frischen Hefeautolysaten nur wenig Invertin (vgl. IV. Abh.). Vf. zeigen, daß nach Vorbehandlung der Autolysate mit Eiweiß fällenden Schwermetallsalzen die Adsorbierbarkeit des Invertins an Kaolin zu hohen Werten steigt. — Die Ausbeute in den Elutionen ist bei Anwendung verschiedener Sorten Kaolin wechselnd, am günstigsten (75—80%) bei dem lange Zeit mit siedender konz. HCl behandeltem Kaolin. (Die Herst. dieser Kaolinsorte wird beschrieben). — Bei ungereinigten Hefeautolysaten hat die Beschaffenheit des Kaolins infolge einer Schutzwirk. der Proteinsubstanzen wenig Einfluß auf Adsorption u. Elution. — Reiner Invertinpräparate geben bei Kaolin-adsorption immer große Verluste. Es ist daher nicht möglich, die Kaolinadsorption zur Darst. reiner Präparate auszunützen. Diese Enzymverluste beruhen auf Zerstörung des Enzyms im Adsorbat; das mit HCl behandelte Kaolin schädigt am wenigsten.

Die Isolierung des Invertins aus den Autolysaten erfolgt mit Kaolin, wofür Vff. 3 Methoden ausgearbeitet haben: a) Adsorption an Kaolin aus unverd. stark angesäuertem Autolysat; b) Adsorption nach Fällung des Invertins mit A. u. Elution mit W., aus unverd. stark saurer Lsg.; c) wie b. jedoch aus verd. Lsg. — Vff. zeigen, daß man einen ebenso hohen A. W. wie bei der Verdünnungsmethode der IV. Abb. erreicht, wenn man genügend gealterte Autolysate, ohne sie zu verd., in 1,5-n. essigsaurer oder  $\frac{1}{3}$ -n. salzsaurer Lsg. mit Kaolin behandelt. Die angegebenen „erstaunlich hohen“ Aciditäten schädigten das Enzym in 12 bezw. 18 Min. nicht, während 2-n.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in 12 Min. 17% Verlust,  $\frac{1}{4}$ -n.  $\text{HCl}$  in 22 Min. 71,5% Verlust bewirkten. Die schnell vom Kaolin getrennten Restlsgg. wurden sofort neutralisiert; Dauer eines Vers. soll 10 Min. nicht übersteigen. In den Elutionen (70–90% des Adsorbierten) hat man Invertin von etwa gleichem Reinheitsgrad (Zeitwert 0,6) wie in der IV. Abb. Das Verf. ist nur für gealterte Autolysate anwendbar, die aber auch nicht alle gleichmäßig gut geeignet sind. — b) Nichtgealterte Autolysate müssen vorgereinigt werden durch Fälln mit 50%ig. A. u. Elution des Nd. mit W. oder 0,06%ig.  $\text{NH}_3$ . Diese Vorreinigung kann auch für gealterte Autolysate vorteilhaft sein. Man erhält immer aus den alten Autolysaten Präparate höheren Reinheitsgrades. Aus den Elutionen der Fällungen mit A. adsorbiert man bei jungen Autolysaten aus 0,75–1,5 n. essigsaurer Lsg. mit Kaolin; man erhält A.W. bis zu 0,1 u. Präparate vom Zeitwert 0,80–0,90; bei gealterten Autolysaten muß aus  $\frac{1}{2}$ -n. bis  $\frac{3}{4}$ -n. essigsaurer Lsg. adsorbiert werden: A.W. bis 0,3, Präparate vom Zeitwert 0,33–0,39. — c) Der durch eine Kaolin-Adsorption erzielte Reinheitsgrad läßt sich noch weiter steigern durch Arbeiten in verd. stark saurer Lsg. Vff. erhielten so nach Fällung mit A. durch Kaolinadsorption in einer Adsorption ein Präparat vom Zeitwert 0,284 (S.W. = 3,52); der A.W. des Kaolins stieg dabei auf 0,5. — Durch nachfolgende Tonerdeadsorption aus  $\frac{1}{20}$ -n. essigsaurer Lsg. erhielt man bei mit A. vorgereinigtem Autolysat ein Präparat vom Zeitwert 0,178 (S.W. = 5,6). — Für jede der Methoden werden genaue Beispiele angeführt. Zur Best. des enzymat. Reinheitsgrades wurden die Elutionen nach Einengen im Vakuum aus „Fischblasen“, dialysiert u. darauf der Elektrodialyse mit Fischblasenmembran unterworfen. Kolloidiumdialysatoren erwiesen sich als unzuverlässig. Durch Mikro-N-Best. wurde nachgewiesen, daß schon zur Dialyse benutzte Fischblasen bei 12 tägiger Dialyse an eine Amyloselsg. keinen N abgaben (v. EULER u. JOSEPHSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1097; C. 1923. III. 73.). Durch die Elektrodialyse wurde der Aschegehalt auf 0,50–0,25% vermindert (vgl. v. EULER u. JOSEPHSON, S. 1209); auch im reinsten bisher zugänglichen Zustand verursachte die Elektrodialyse höchstens 10% Invertinverlust.

Um den Zusammenhang zwischen dem Reinheitsgrad der Saccharase u. ihrem N-Gehalt sowie ihren qualitativen Eiweißrkk. zu prüfen, unterwarfen Vff. die Invertinpräparate einer fraktionierten Adsorption u. zwar so, daß mit unzureichenden Mengen Adsorbens ein Teil des Enzyms in der Restlsg. zurückgelassen wurde, u. daß andererseits aus dem Adsorbat mit dem Eluens bei unzureichender Zeitdauer das Enzym nur teilweise freigelegt wurde. Man erhielt so Präparate vom Zeitwert 0,16–0,18. Es werden eine Anzahl von Beispielen gegeben, in denen diese Fraktionierung nach verschiedenen Methoden (auch in Kombination mit der in der III. Abhandlung [Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 1; C. 1923. I. 352] beschriebenen Bleifällung) an jungen u. gealterten Autolysaten ausgeführt wurde. Bei unvollständiger Adsorption bleiben gewöhnlich N-ärmere Anteile des Enzyms in der Lsg.; besonders N-reich sind die durch Bleifällung dargestellten Präparate. Wie in den früheren Arbeiten wurde auch jetzt im Gegensatz zu der „Proportionalitätsregel“ von EULER u. JOSEPHSON (l. c.) kein Zusammenhang zwischen enzymat. Konz. u. N-Gehalt gefunden. Die von v. EULER konstant gefundenen Quotienten

Jf: %N, wurden vor der Fraktionierung mit Werten von 16,4, 18,9 u. 17,5 annähernd konstant gefunden; bei fraktionierten Präparaten mit Jf 117 bis 374 bewegen sie sich jedoch zwischen 9,3 u. 39,2. Auch in reineren Präparaten sind die Enzyme mit wechselnden Mengen von Begleitstoffen wechselnder Natur vergesellschaftet. Die Fraktionierung einer größeren Menge Autolysat ergab z. B. ein Präparat von S.W. 5,35 u. 11,3% N, während man in der zugehörigen Restlsg. S.W. 4,0 u. 6,61% N fand.

Bei der mit größeren Substanzmengen u. Konz. als früher vorgenommenen Prüfung zeigten die Präparate große Verschiedenheit in den Eiweißrkk. Ein Präparat von S.W. 1,56 zeigte keine Rk. nach MILLON, während viel reinere Präparate (S.W. 3—5) die Rk. sehr stark gaben. Da die Präparate aus sehr lange gealterten Autolysaten am kräftigsten die Millonrk. aufwiesen, die aus frischen Autolysaten aber am schwächsten, scheint es leichter zu sein, native als abgebaute Proteine von Enzym weitgehend zu trennen. — Die Millonprobe fiel bei Präparaten aus frischen Autolysaten so aus, wie sie v. EULER u. JOSEPHSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1097; C. 1923. III. 73) beschrieben haben. — Um der Millonrk. den Wert einer Mengenschätzung zu geben, stellten Vff. eine Skala der Probe mit Albumin von 0,01 bis 2,5 mg in 0,5 ccm u. verglichen mit ihr Invertinpräparate. — Die Ergebnisse werden angegeben: 1. als „Millon-Äquivalent für 100 mg“, d. h. in Mengen Albumin, die eine gleichstarke Rk. liefern wie 100 mg Invertinpräparat, oder 2. als „Millon-Äquivalent für eine Saccharase-Einheit“, d. h. den Mengen Albumin, die in der Rk. mit der eine Einheit enthaltenden Menge Invertinpräparat übereinstimmen.

Gemeinsam mit B. Kuhn. Man benutzt besser für die Umrechnung von Jf auf S.W. nicht die Gleichung von v. EULER u. JOSEPHSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1749; C. 1923. III. 1541), sondern die von HUDSON (Ind. and Engin. Chem. 2. 143; C. 1910. II. 1327):  $L_{max} = R_{max} (0,417 - 0,005 \cdot t)$ , wobei  $L_{max}$  die (maximale) Linksdrehung einer vollständig invertierten Rohrzuckerlsg. vom anfänglichen Drehungsvermögen  $R_{max}$  bei  $t^\circ$  bedeutet. HUDSONS Gleichung wird durch Verss. der Vff. bestätigt. Unter Benutzung dieser Gleichung ergibt sich, daß bei  $20^\circ \alpha_D = \pm 0^\circ$  wird, wenn 75,93% u. nicht 74,63% nach EULER bzw. 75,75% nach WILLSTÄTTER u. RACKE) des vorhandenen Zuckers gespalten sind. Man muß also die in den Arbeiten von EULER u. Mitarbeitern berechneten Werte von Jf u. Jf<sub>0</sub> um etwa 5% vergrößern; für die Rechnung geben Vff. ein Beispiel. (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 193—228. München, Akad. der Wiss.) A. R. F. HESSE.

Heinrich Kraut und Erwin Wenzel, *Über Enzymadsorption I. VI. Abhandlung zur Kenntnis des Invertins von B. Willstätter u. Mitarbeitern.* (V. vgl. vorst. Ref.) Bei Aufnahme von Enzymen durch Adsorbentien bestimmten Charakters erkennt man weniger das Verh. des Enzymes selbst als vielmehr das des „Systems“ [Enzym + Begleitstoffe]. Vff. unterscheiden 3 Arten von Begleitstoffen: Stoffe, die sich mit dem Enzym verbinden u. dadurch 1. die Adsorption verhindern oder 2. das Enzym adsorbierbar machen sowie 3. Stoffe, die ohne chem. Beziehung zum Enzym infolge ihrer eigenen Aufnahme durch das Adsorbens die dem Enzym zur Verfügung stehende Oberfläche vermindern. Zu den ersten beiden Arten sind wohl in der Hauptsache die „Koadsorbentien“ u. „Koeluentien“ (WILLSTÄTTER u. RACKE, LIEBIGS Ann. 425. 1; C. 1922. I. 200) zu rechnen. Vff. haben nun den Einfluß der dritten Art von Begleitstoffen auf die Adsorption von Invertin an Al(OH)<sub>3</sub> untersucht.

Die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme von FREUNDLICH (Capillarchemie, 2. Aufl., S. 232) (während FREUNDLICH mit „Adsorptionswert“ die Konstante  $\alpha$  seiner Gleichung bezeichnet, verstehen Vff. mit WILLSTÄTTER u. WASSERMANN [Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 181; C. 1923. I. 606] unter Adsorptionswert [A. W.]

die von 1 g des Adsorbens aufgenommene Enzymmenge) für die Adsorption von Enzymen wird vermutet, kann aber wegen der Unzugänglichkeit reiner Enzyme vorläufig nicht nachgeprüft werden. Auf jeden Fall muß die Enzymadsorption so verlaufen, daß einer größeren Konz. in der Adsorptionsrestlg. auch ein größerer Adsorptionswert (d. h. größere Konz. im Adsorbat) entspricht. Es werden nun Adsorptionskurven aufgenommen mit A. W. als Abszisse u. der Enzymkonz. der Restlg. (c) als Ordinate. Die Adsorptionskurve eines Hefeautolysates hat im Gegensatz zur Adsorptionsisotherme ein Maximum (bei der Adsorption von  $\frac{1}{3}$  des Invertins); bei steigendem c fallen die A. W. wieder. Es wird also nicht bei der kleinsten Tonerdemenge u. der höchsten Invertinkonz. verhältnismäßig am meisten Invertin adsorbiert, sondern erst bei viel größeren Zusätzen von Tonerde. Infolge der gegenseitigen Verdrängung an der Oberfläche des Adsorbens beansprucht nach Ansicht der Vff. jeder der beteiligten Stoffe Raum entsprechend seiner Konz. u. seiner Adsorbierbarkeit (d. i. der A. W. der reinen Lsg.).

Der Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit u. Konz. wird an verschiedenen angenommenen Kurven erörtert. Im Beispiel der Invertinadsorption schreiben Vff. dem Invertin eine Kurve (1) zu, die nach schnellem Anstieg des A. W. bald horizontal verläuft, während die Durchschnittskurve der Begleitstoffe (2) mit wachsendem c viel langsamer aber höher ansteigt. Da Enzyme eine große Anlagerungsfähigkeit an ihre Substrate zeigen (dies ist nur ein anderer Ausdruck für ihre Wirksamkeit), kann man annehmen, daß sie auch als Adsorbenda in Lsg. bei kleinen Konz. große Adsorbierbarkeit, d. h. steilen Anstieg ihrer Adsorptionskurven, zeigen. Obige Annahme über die Kurven ist daher nicht ganz willkürlich. — Gibt man zu einem System [Enzym + Begleitstoffe] geringe Mengen Tonerde, so beanspruchen bei der hohen Konz. aller Stoffe in der Lsg. die Begleitstoffe entsprechend ihrem hohen A. W. einen erheblichen Teil der Tonerde. Eine höhere Zugabe von Tonerde ändert nun die Adsorbierbarkeit des Invertins (entsprechend dem horizontalen Teil der Kurve [1]) wenig, während die Begleitstoffe mit sinkender Konz. stark an Adsorbierbarkeit verlieren, also dem Invertin einen größeren Raum auf der Adsorbensoberfläche überlassen müssen. Diesen Vorstellungen entspricht die oben beschriebene Kurve für Invertin aus Hefeautolysat. Sind aber besser adsorbierbare Stoffe vorhanden, so ist ihr Durchschnittsverh. durch eine Kurve (3) gekennzeichnet, welche noch steiler ansteigt als die Kurve (1), um dann auch horizontal zu verlaufen. Infolge der hohen Oberflächenbeanspruchung durch diese Stoffe wird die Adsorption des Enzyms aus einem Gemisch schon bei hohen Konz. einen Abfall des A. W. zeigen, der aber gegen Ende der Kurve (d. h. bei kleinem c) flacher wird. Dieser Fall ist vielleicht in einer Kurve für *Pankreasamylase* verwirklicht, welche einer unveröffentlichten Arbeit von R. WILLSTÄTTER u. A. R. F. HESSE entnommen ist.

Das Adsorptionsverh. von Enzymen kann nur aus vollständigen Adsorptionswert: Konz.-Kurven, nie aus einzelnen Angaben erkannt werden.

Veränderung der Anfangskonz. darf bei einem reinen Stoff keine Wrkg. auf den Verlauf der Adsorptionskurve ausüben; derselben Endkonz. der Restlg. muß auch der gleiche A. W. entsprechen, unabhängig von der Konz. der Ausgangslsg. Adsorbiert man aber unreines Invertin aus Lsg. verschiedener Anfangskonz., so erhält man für jede Anfangskonz. eine neue Adsorptionskurve des Enzyms. Vff. legen dar, daß dies eine notwendige Folge der Verschiedenheit der Adsorptionskurven der reinen Stoffe, welche gemeinsam aus dem Gemisch adsorbiert werden, ist, u. schließen daher umgekehrt aus der Abhängigkeit einer Adsorptionskurve von der Anfangskonz. auf das Vorhandensein von Fremdstoffen in einer Enzymlg. Beim Invertin steigert Verdünnen die A. W. meist sehr erheblich, vermindert sie aber auch gelegentlich, je nach den Beziehungen zwischen Adsorbens, Enzym u.

Begleitstoffen. — Die Fragen nach der Reinheit bzw. Gleichartigkeit gleich reiner Enzympräparate, die bisher durch Best. der enzymat. Wrkg. bezogen auf Trockengewicht bzw. durch Elementaranalyse geprüft wurden, lassen sich durch Betrachtung des Adsorptionsverh. unmittelbar entscheiden. — Kennzeichen der Reinheit sind Verlauf der Adsorptionskurven u. Einfluß der Verdünnung. Kurven, welche mit verschiedenen Reinheitsstufen eines Invertinpräparates unter Anwendung der gleichen Tonerdesorte aus der gleichen Herst. (wichtig!) erhalten wurden, zeigen mit fortschreitendem Reinheitsgrad ein Angleichen der Kurven an die Form der Kurve eines reinen Stoffes, wobei jedoch die Kurve des besten Präparates der vorangehenden Arbeit (S. W. 5,35 = Zeitwert 0,186) immer noch einen deutlichen Abfall bei höherer Konz. der Restlg. aufweist. Dementsprechend werden die Kurven auch durch Verdünnen beeinflusst. — Die Adsorptionskurven zweier Präparate ähnlichen Reinheitsgrades (S. W. 5,35 bzw. 4,2) weichen erheblich voneinander ab, ein Zeichen für die Verschiedenartigkeit der Begleitstoffe. — Um Fehler bei den Verss. zu vermeiden, trennt man nicht, wie es bei präparativen Arbeiten geschieht, die Restlg. vom Adsorbat mit der Zentrifuge, sondern durch Filtrieren durch ein glattes gehärtetes Filter ohne Absaugen; es wird zweimal durch das gleiche Filter filtriert; die ersten Anteile des Filtrates werden verworfen. — Zum Nachweis von Spuren von  $Al(OH)_3$  wird die Methode von ATACK (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 936 [1917]) dahin verbessert, daß man bei Verwendung von nur 1 Tropfen 0,1%ig. Alizarinrotlg. die essigsauere Probe 2–3 Tage stehen läßt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 1–21. München, Akad. d. Wiss.) A. R. F. HESSE.

W. E. Tottingham, *Physiologische Stabilität bei Mais*. Es hatte keinen Einfluß auf den Proteingehalt der Körner, ob man mit  $\frac{1}{2}$  NaNO<sub>3</sub> düngte, wenn die Pflanze 1 Fuß hoch u. den Rest zusetzte, wenn die Ähren sich zu füllen begannen, oder ob man in umgekehrter Reihenfolge verfuhr. — Bei der vergleichenden Unters. des Blattmesophylls von Mais u. Zuckerrohr fand Vf. bei Mais 19–21% l. N, wovon 28% Protein, 29% Monoaminosäuren, 7% NH<sub>3</sub> waren; bei Zuckerrohr sind die entsprechenden Zahlen 77–82; 80, 2–5, 0–1%. (Science 59. 69–70. Wisconsin, Univ.) A. R. F. HESSE.

### E<sub>2</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Heinrich Lüers und Paul Lorinser, *Über die Hitze- und Strahlungsinaktivierung der Maltamylase*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 133. 487; C. 1923. III. 314.) Die Hitzeinaktivierung der Amylase wird durch die Konz. des Puffers derart beeinflusst, daß höhere Konz. die maximale Stabilitätszone etwas nach der alkal. Seite verschiebt. — Werden die Inaktivierungsverss. in Ggw. von Gelatine, Eialbumin oder Gummiarabicum vorgenommen, so erfährt die Zone größter Widerstandsfähigkeit eine Verbreiterung; sie erstreckt sich dann von pH 5,2 bis 6,1. — Maltose schützt sehr, wobei Proportionalität zwischen dem Logarithmus der molaren Maltosekonz. u. dem Inaktivierungskoeffizienten besteht. Zur Erklärung nehmen Vff. eine Verb. des Enzyms mit seinen Spaltprodd. an, wodurch die thermolabilen Gruppen des Enzyms festgelegt werden. — Die Inaktivierung der Amylase durch ultraviolette Strahlen gleicht der Hitzeinaktivierung nur hinsichtlich der Kinetik, da sie keinem einfachen Gesetz folgt. Sonst bestehen tiefgreifende Unterschiede. Das Maximum der Widerstandsfähigkeit liegt bei pH = 5,14, jedoch ist die optimale Zone breiter als bei Hitzeinaktivierung. Die Temp. hat einen geringeren Einfluß als bei Hitzeinaktivierung; für 20–30° beträgt die Konstante von AERHENIUS 4000 bis 5000;  $k_{25} : k_{30} = 1.30$ . (Biochem. Ztschr. 144. 212–18. München, Techn. Hochschule.) A. R. F. HESSE.

P. Rona, C. van Eweyk und M. Tennenbaum, *Über die Wirkung der Alkaloide aus der Atropin-, Cocain- und Morphingruppe auf die Hefe-Invertase*. Die

untersuchten Alkaloide hemmen verschieden stark; stets ist die Hemmung dem Logarithmus der Alkaloidkonz. angenähert proportional. — Bei gleicher Ferment- u. Alkaloidkonz. wächst die Hemmung mit zunehmendem  $p_H$ . Die Hemmung durch Cocain bildet eine Ausnahme, wahrscheinlich wegen der geringen Löslichkeit der Cocainbase; die Cocainhemmung hat bei etwa  $p_H = 6,0$  ein Maximum u. sinkt dann rasch bei weiterer  $p_H$ -Zunahme. — Bei gleichen  $p_H$  u. gleicher Alkaloidkonz. ist die Hemmung durch Alkaloide von der Fermentmenge unabhängig. — Die Hemmung konnte durch Dialyse rückgängig gemacht werden oder dadurch, daß man die bei alkal. Rk. vergiftete Lsg. auf eine für die Hemmung ungünstige sauerere Rk. brachte. — Änderung der opt. Konfiguration (d,l-Atropin, l-Hyoscyamin; l-Cocain, d, $\psi$ -Cocain; l-Ekgonin, d-Ekgonin) hat keine Änderung der Hemmungswrkg. zur Folge. — Spaltprodd. der Alkaloide sind von geringer oder ohne Wrkg. Tropin wirkt schwächer als Atropin; Tropasäure ist unwirksam; Mischung von Tropin u. Tropasäure wirkt nicht stärker als Tropin. Ekgonin war in beiden Konfigurationen unwirksam, Cocain stark wirksam. Morphin u. Kodein wirken etwa gleich stark, Dionin nur unwesentlich schwächer. Cotarmin, Berberin u. Novocain wirken schwächer als Pilocarpin, dessen Wrkg. etwa der des Morphins entspricht. — An Verss. mit Hyoscyamin wird gezeigt, daß die Hemmung von nach WILLSTÄTTER gereinigter Invertase mit der von ungereinigter Invertase übereinstimmt. (Biochem. Ztschr. 144. 490—519. Berlin, Univ.) A. R. F. HESSE.

Ludwig Pincussen, *Fermente und Licht*. IV. (III. vgl. S. 678.) Francesco di Renzo, *Diastase*. III. Diastasesgg. des Handels wurden in Reagensgläsern aus Quarz ultravioletten Strahlen ausgesetzt u. die Wrkg. mit unbelichteten Lsgg. verglichen. Die Best. des Enzyms erfolgte im Anschluß an WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ u. HESSE (Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 143; C. 1923. III. 77). Aus der Berechnung der Inaktivierungskonstanten ergibt sich, daß bei allen untersuchten  $[H^+]$ , die Enzymzerstörung eine monomolekulare Rk. ist; dies gilt für geringe Fermentkonz. u. Stärkeüberschuß. Wurde die Best. des dem Licht ausgesetzten Enzyms in Lsgg. mit geringerem Stärkegehalt vorgenommen, so fanden Vf. zunächst ein starkes Ansteigen der Konstanten, für das eine Erklärung nicht gegeben wird. — Die größte Wrkg. des inaktivierten Enzyms lag bei  $p_H = 6,26—5,91$ . (Biochem. Ztschr. 144. 366—71. Berlin, Urbankrankenh.) A. R. F. HESSE.

Ludwig Pincussen, *Fermente und Licht*. V. (IV. vgl. vorst. Ref.) *Diastase*. IV. Malzdiastase u. Pankreatin werden durch Zusatz von NaCl, Phosphat oder Acetat vor Schädigung durch ultraviolette Strahlen geschützt, wobei kein starker Einfluß des  $p_H$  beobachtet wird. — Takadiastase wird durch Alkalichloride, KBr u. NaF in kleinen Mengen geschützt, während größere Salzmengen diesen Schutz zum Teil wieder aufheben. Nitrate u. Nitrite schützen ebenfalls, jedoch verursacht Zusatz von weiteren Salzmengen keine oder nur geringe Abnahme der Schutzwirkg. (Biochem. Ztschr. 144. 372—78. Berlin, Urbankrankenh.) A. R. F. HESSE.

Franco di Renzo, *Zur Kenntnis der Ausoureasen*. Vf. untersucht den Einfluß der Vorwärmung auf die Urease. 10 Minuten auf 70° mit oder ohne Puffer ( $p_H = 7,0$ ) erwärmte Ureaselsgg. zeigen gegenüber Lsgg., welche ebenso lange einer höheren oder niederen Temp. ausgesetzt waren, eine erhöhte Wirksamkeit. Bei Erwärmungsdauer von 30 Minuten trat diese Wrkg. schon bei 60° ein. Der Wärmeeffekt wirkt in gleicher Richtung wie die als Auxokörper (JACOBY u. SUGGA, Biochem. Ztschr. 69. 116; C. 1915. I. 1174) dienenden KCN u. Glykokoll. Die Wrkg. der Auxokörper wird durch Wärme noch erhöht. — Es gelang nicht, mit HgCl<sub>2</sub> in der Wärme vergiftete Urease mit KCN zu reaktivieren. (Biochem. Ztschr. 144. 298—302. Berlin-Moabit, Krankenh.) A. R. F. HESSE.

H. v. Euler und Karl Myrbäck, *Gärungs-Co-Enzym der Hefe*. II. (I. vgl. S. 1680.) In Ggw. von 0,1 g Zymophosphat auf 1 g Trockenhefe setzt die Gärung

somit ein; ist Zymophosphat nicht zugegen, so beginnt die Gärung erst nach einer gewissen Zeit, in der die Hefe das erforderliche Zymophosphat bildet; mit einer größeren Menge Zymophosphat setzt die Gärung ebenfalls sofort ein, jedoch ist die Geschwindigkeit der Gärung geringer. Hierbei zeigen Glucose u. Fructose als Substrate keinen Unterschied. — Bei Best. der Co-Zymasewrkg. ist Zusatz von Zymophosphat unerlässlich. Vf. bestimmen die Gärung von 0,1 g Zucker durch 0,1 g Trockenhefe in Ggw. von 0,01 g Na-Zymophosphat in 2 ccm Vol., die 2,5% K-Na-Phosphat ( $p_H = 6,3$ ) enthalten. — Unter Gärungsbeschleunigern (Acceleratoren) verstehen Vf. Stoffe, welche die Gärungsgeschwindigkeit erhöhen, ohne zur Gärung unbedingt erforderlich zu sein. Blut, Malzkeimlinge u. Milch hemmen beim  $p_H$ -Optimum die Trockenhefegärung (6,4) ein wenig, während sie bei  $p_H = 5$  aktivieren. Die Wrkg. von Milch wird durch 10 Min. dauerndes Kochen nicht verändert. Vitamine kommen also als Aktivatoren der Gärung zusammen mit Co-Zymase kaum in Betracht. — Toluol hemmt die Gärung stark; 25% Glycerin aktiviert ein wenig, 25% A. hemmt. — Muskelkochsaft aktiviert infolge seines erheblichen Gehaltes an Co-Zymase die Gärung mit nicht ausgewaschener Trockenhefe. — Man kann im Muskelsaft Zymophosphat oder Lactacidogen annehmen. — Die Stabilität von Hefe- u. Muskel-Co-Zymase in saurer u. alkal. Lsg. stimmen überein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 260—78. Stockholm, Univ.) A. R. F. HESSE.

Serafino Dezani, *Die Umwandlung der Blausäure durch die Arbeit der Pflanzensaft*. Nachprüfung älterer Unterss. des Vfs. (vgl. Arch. Pharmacologia sperim. 16. 539; C. 1914. I. 899) auf Grund einer Kritik von ROSENTHALER führt zu folgendem Ergebnis: Pflanzliche Preßsäfte verwandeln frei oder als K-Salz zugesetzte HCN in Stoffe, die bei Behandlung mit Alkali  $NH_3$  abspalten. Diese Fähigkeit fehlt fermentierten Preßsäften, auch bei Zusatz von Traubenzucker, was Vf. auf die starke Zunahme der Acidität zurückführt; wird diese durch  $Na_2CO_3$  auf die ursprüngliche Höhe zurückgeführt, so kann bei Zusatz reduzierender Zuckerarten wieder teilweise Umwandlung der HCN erfolgen. (Biochim. e terap. sperim. 10. 85—96. 1923. Torino, Univ.; Ber. ges. Physiol. 22. 390—91. 1924. Ref. BRUNSWIK.) SPIEGEL.

A. Smirnow, *Die Eigentümlichkeiten des Stoffwechsels bei den Lupinenkeimlingen in Gegenwart von Ammonium- und Calciumsalzen*. In Übereinstimmung mit PRIANISCHNIKOW (Landw. Vers.-Stat. 99. 267; C. 1922. III. 679) folgert Vf. aus den Ergebnissen seiner Unterss. u. denen anderer Forscher, daß die Unfähigkeit der Lupinenkeimlinge, im Dunkeln Säureamide auf Kosten des aufgenommenen  $NH_3$  zu synthetisieren, durch deren ungewöhnliche Armut an C-Reserveverb. erklärt werden kann. Bei Gefäßvers. in sterilen Lsgg. von  $(NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$  betrug der Eiweißzerfall der Lupinenpflänzchen 74,4—82,4%. Ggw. von Ca-Salzen vermindert das Ausnutzungsvermögen von  $NH_3$ -Salzen der Lupinenkeimlinge noch weiter, da sie die fermentativen Prozesse in diesen merklich steigern u. hierdurch die Mobilisierung der Kohlenhydrate u. eine vermehrte Verbrennung der Trockensubstanz der Keimlinge bedingt wird. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 3. Abt. A. 30—40. Moskau, Landw. Akad.) BERJU.

W. F. Gericke, *Weitere Mitteilungen über das Wachstum von Weizen in Einzelslösungen*. Unter gewissen Bedingungen gewachsene (in Leitungswasser mit Ca, Mg, Na,  $SO_4$  u. Cl) 4 Monate alte Hungerpflanzen, wurden in Lsgg. gebracht, die je nur ein einziges Salz (0,01 Mol) enthielten, u. zwar  $KH_2PO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $K_2SO_4$ . Gemisch von  $CaHPO_4$  u.  $CaH_2(PO_4)_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $CaSO_4$ ,  $MgHPO_4$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $MgSO_4$ . Nach 10 Tagen waren die Pflanzen in N-haltigen Lsgg. grüner, nach einiger Zeit die in  $KNO_3$ -Lsg. u. in vollständiger Nährlsg. wieder völlig n.; es ist also gleichzeitige Ggw. von K u. N erforderlich. (Soil science 15. 69—73. 1923. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 22. 393. 1924. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

W. S. Iljin, *Der Einfluß des Wassermangels auf die Kohlenstoffassimilation durch die Pflanzen.* Aus den Unterss. geht hervor, daß die Assimilation von C durch die Pflanze in hohem Grade von der ihr zur Verfügung stehenden Wassermenge abhängt. (Flora 16. 360—78. 1923. Jekaterinoslaw, Landwirtschaftl. Vers.-Stat.; Ber. ges. Physiol. 22. 390. 1924. Ref. LAMPRECHT.) SPIEGEL.

Erik Widmark, *Der Zusammenhang zwischen der Bildung des A-Vitamins und den Farbstoffen der Pflanzen.* Pflanzen, die auf erblichem Wege das Vermögen zur B. von Chlorophyll u. Lipochromen verloren haben, können kein A-Vitamin bilden, wenn sie auch in voller Belichtung aufwachsen. (Skand. Arch. f. Physiol. 45. 7—11. Lund, Med.-chem. Inst.) WOLFF.

I. S. Falk und H. J. Shaughnessy, *Wirkung gewisser Elektrolyten auf das Pufferungsvermögen des Bacterium coli.* Es wurden die Mengen NaOH u. HCl bestimmt, die notwendig sind, um das  $p_H$  des Lösungsm. einerseits, der Bakterienaufschwemmung andererseits zu verändern. Die jeweiligen Quotienten beider Werte werden als „Pufferverhältnis“ (buffer ratio) bezeichnet. Im Bereiche von  $p_H = 4-10$  leistet Bact. coli durch sein Pufferungsvermögen der veränderten (?)  $[H^+]$  Widerstand, die Werte, bei denen das Pufferungsvermögen versagt, sind die gleichen wie bei spontaner Agglutination. Die niedrigsten Werte des Pufferverhältnisses liegen bei  $p_H = 3-4$  u.  $= 10-11$ , was für 2 isoelekt. Punkte des Bact. coli spricht. NaCl u. CaCl<sub>2</sub> verringerten die Pufferungskraft. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 426—28. 1923. New Haven, Yale school of med.; Ber. ges. Physiol. 22. 459. 1924. Ref. GOTTSTEIN.) SPIEGEL.

C. E. A. Winslow, I. S. Falk und M. F. Caulfield, *Der Einfluß gewisser Elektrolyten auf die elektrische Ladung von Bakterien.* (Vgl. S. 1213 u. vorst. Ref.) Verss. über die Wanderungsgeschwindigkeit von *Bac. cercus* unter dem Einfluß von wechselndem  $p_H$  u. von verschiedenen Elektrolyten führen ebenfalls zu der Annahme von 2 isoelekt. Punkten für die Bakterienladung, bei stark saurer u. bei stark alkal. Rk. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 428—30. 1923. New Haven, Yale school of med.; Ber. ges. Physiol. 22. 459. 1924. Ref. GOTTSTEIN.) SP.

Max Levine und D. C. Carpenter, *Gelatineverflüssigung durch Bakterien.* Man kann die Bakterien in 3 Gruppen teilen: 1. Bakterien, durch deren Einw. Gelatine weder hydrolysiert noch verflüssigt wird. — 2. Bakterien, die Gelatine partiell hydrolysieren u. verflüssigen (etwas höhere Werte bei Formoltitration). — 3. Bakterien, die Gelatine weitgehend hydrolysieren u. verflüssigen (starke Zunahme der Formolwerte). Die Fähigkeit zur Verflüssigung muß nicht unbedingt mit der zur Aufspaltung der Gelatine verbunden sein, auch nicht zeitlich, wo beide vorhanden sind. (Journ. of bacteriol. 8. 297—306. 1923. Iowa City, Iowa State Univ.; Ber. ges. Physiol. 22. 460. 1924. Ref. PUTTER.) SPIEGEL.

Oswald T. Avery und Hugh J. Morgan, *Das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd in Pneumokokkenkulturen.* (Vgl. MC LEOD u. GORDON, Biochemical Journ. 16. 499; C. 1922. III. 1267.) Die Bedingungen, welche die B. u. Ansammlung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Bouillonkulturen von Pneumokokken fördern, sind freier Luftzutritt u. die Abwesenheit von Katalase, Peroxydase u. anderen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zersetzenden Katalysatoren. Unter diesen Voraussetzungen wird H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> während des Wachstums 6—12 Tage lang nachweisbar. Andernfalls ist die B. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gehemmt. Das in Pneumokokkenkulturen gebildete H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist unbeständig, es verschwindet allmählich bei 37°; es ist weniger beständig in alkal. als in neutralen oder sauren Medien. (Journ. Exp. Med. 39. 275—87. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

K. Trautwein, *Die Physiologie und Morphologie der fakultativ autotrophen Thionsäurebakterien unter heterotrophen Ernährungsbedingungen.* Es wird über das morpholog. u. kulturelle Verh. des früher (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 53. 513; C. 1921. III. 356) beschriebenen Organismus in Bouillon, Bouillon-

agar (bester Nährboden), Gelatine, Milch usw. berichtet. In Peptonlsg. mit Dextrose, Lactose, Saccharose, Glycerin, Inulin u. Stärke erfolgt gutes Wachstum aerob ohne B. von Gas oder Säure. Nitrat wird unter B. von Gas u. Nitrit zerlegt, NH<sub>3</sub> nicht gebildet, ebensowenig H<sub>2</sub>S, Indol oder Tryptophan. Von Enzymen scheint Trypsin anwesend, ferner Lipase, Diastase, Katalase u. Oxydase, nicht Hämolyisin, Lab, Invertase. Hiernach u. nach den hier nicht wiedergegebenen morpholog. u. kulturellen Merkmalen ist der Organismus in die Nähe der Fluorescentengruppe (LEHMANN u. NEUMANN) zu stellen u. sehr nahe verwandt mit *Bact. denitrificans* (STUTZER u. BURRI). (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 61. 1—5. Weihenstephan, Hochsch. f. Landwirtsch. u. Brauerei.) SPIEGEL.

Alfred Schnabel und Sophie Kasarnowsky, *Trypaflavin als Streptokokken überempfindlich machende Substanz*. Streptokokken können sowohl im Reagensglas als auch im Tierkörper gegen Trypaflavin überempfindlich gemacht werden, was sich unter gleichen Bedingungen als Funktion der Zeit u. der Trypaflavinkonz. erweist. Die 24 Stdn. in sehr dünnen Lsgg. des Mittels (beispielsweise 1 : 10 000 000) gezüchteten Keime sind spezif. überempfindlich gegen Trypaflavin, analog die im infizierten Mäusekörper dünneren Trypaflavinkonz. ausgesetzten Streptokokken. Die in mehreren Zeitabständen nach Infektion u. Vorbehandlung mit Trypaflavin gemessene Empfindlichkeit der aus dem Tierkörper herangezüchteten Kulturen ergibt eine Kurve, deren Endpunkt nach 24 Stdn. eine beträchtlich gewachsene Empfindlichkeit der Kulturen anzeigt. Die erreichten Überempfindlichkeitsgrade betragen ein Mehrfaches (5—10faches) der Empfindlichkeit von Kontrollkulturen. Die Erscheinung ist spezif. u. kommt nur dem zur Vorbehandlung angewandten Trypaflavin, nicht aber HgCl<sub>2</sub> oder Optochin gegenüber zum Ausdruck. (Klin. Wchschr. 3. 346—49. Berlin, Inst. ROBERT KOCH.) FRANK.

Oswald H. Robertson, Richard H. P. Sia und Shutai T. Woo, *Studien über Wachstumshemmung von Pneumokokken. I. Die Schutzwirkung von Gelatine für suspendierte Pneumokokken*. In Lockescher Lsg. oder 0,5 oder 0,9%ig. NaCl-Lsg. u. W. suspendierte Pneumokokken bleiben höchstens einige Stdn. am Leben, bei Zusatz von 0,1% Gelatine zu obigen Lsgg., außer bei 0,9%ig. NaCl-Lsg., entstanden günstige Lsgg., von denen in Gelatine-Wasser u. Gelatine-Lockeslg. die Pneumokokken bei Zimmertemp. 6—7 Tage am Leben blieben, in Gelatine-0,5%ig. NaCl-Lsg. mindestens 2 Tage. Änderungen des p<sub>H</sub> von 7,0 bis 8,2 waren ohne Einfluß; p<sub>H</sub> 7,4—8,0 erschien jedoch am günstigsten. Der Schutz der Gelatine ist hauptsächlich wohl ein mechan. gegen Lösungsänderungen. Die Natur dieses Schutzes ist unerkannt. Die bei 0,9% NaCl-Gelatinelsgg. auftretenden tox. Na-Wrkgg. konnten durch Zusatz von wenig  $\frac{1}{16}$ -m. Phosphatgemisch oder Natriumphosphat weitgehend gemindert werden; die Pneumokokken überlebten dann 24 bis 48 Stdn. Auch in Gelatine-0,5% Salzlgg. wirkte Ggw. von Phosphat günstig. (Journ. Exp. Med. 39. 199—218. Peking, Peking Union Med. Coll.) WOLFF.

P. Courmont, Gaté und Papacostas, *Bewahrung der Säurefestigkeit der Bacillen nach Einwirkung von Extrait de Javel*. Nach 24-std. Einw. bleibt die Säurefestigkeit der Tuberkelbacillen bestehen bei Anwendung einer Lsg. von Eau de Javel von 15,6°, ebenso bei der kurzen Einw. stärkerer Lsgg. beim Antiforminverf. (Bacillen aus Auswurf oder von Kartoffelkulturen). Ebenso verhalten sich andere säurefeste Bacillen. (C. r. soc. de biologie 90. 223. Lyon, Bakteriolog. Inst.) WF.

J. da Costa Cruz, *Über den Einfluß von Elektrolyten auf die Lyse durch Bakteriophagen*. Da der Bakteriophage in dest. W. weit weniger akt. ist als in physiol. Salzlsg., nimmt Vf. an, daß er in dest. W. ausflokt. Vf. schließt weiter, daß der Bakteriophage nicht notwendig ein lebendes Wesen sein muß. (C. r. soc. de biologie 90. 236—37. Rio de Janeiro, Inst. OSWALDO CRUZ.) WOLFF.

E<sub>3</sub>. Tierchemie.

**Gans, Über den Calciumgehalt der gesunden und kranken Haut.** In der n. Haut findet sich das Ca namentlich in der Cutis, etwas weniger im Papillarkörper, während die Epidermis meist völlig frei ist. Bei patholog. Veränderungen, z. B. Ekzem, dagegen tritt eine völlige Verschiebung in der Ca-Verteilung ein, indem die epidermalen Ablagerungen jene in Papillarkörper u. Cutis bei weitem überwiegen; es handelt sich bei der Verschiebung hauptsächlich um exsudative Vorgänge. — Das K wandert unter gleichen Umständen aus seinem gewöhnlichen Sitz in der Epidermis in die entstehenden Krusten u. Schuppen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 145. 135—37. Heidelberg.) WOLFF.

**V. Dogiel, Cellulose als Bestandteil des Skelettes bei einigen Infusorien.** (Vorläufige Mitteilung.) Der Befund wurde histochem. bei *Ophryoscoleciden*, einer im Darm von Huftieren parasitierenden Infusoriengruppe, erhoben. Da der betreffende Stoff gegen Lösungsm. etwas weniger widerstandsfähig ist als echte Pflanzen-cellulose, wird er zunächst als *Ophryoscolecium* bezeichnet. In der Cuticula der genannten Infusorien wurde  $SiO_2$  gefunden. (Biol. Zentralbl. 43. 289—91. 1923. St. Petersburg, Univ.; Ber. ges. Physiol. 22. 349. 1924. Ref. BREMER.) SPIEGEL.

**Tsou-Hia Haü, Über die Adsorption des Trypsins durch Filtrierpapier.** Aus wss. Lsgg. von Trypsin (MERCK) adsorbiert Filtrierpapier ziemlich viel Trypsin; das Enzym kann mit W. oder Säure nicht, mit Soda oder  $NH_3$  nur zum geringen Teil, gut dagegen mit neutralen oder schwach alkal. Phosphatgemischen, schlecht mit schwach saurem Phosphat eluiert werden. Filtrierpapier von DREVERHOFF adsorbierte weniger als 50%, Papier von SCHLEICHER u. SCHÜLL 50% u. mehr, wenn man die in kleine Stücke geschnittenen Papiere (0,2 g auf 10 ccm 1%<sub>00</sub>ig. Trypsinlg.) 15 Min. in die Lsg. legte. Die Gefahr, beim Filtrieren Enzymverluste zu haben, ist also gering. (Biochem. Ztschr. 144. 303—6. Berlin-Moabit, Krankenhaus.) A. R. F. HESSE.

**Jitsuchi Hagihara, Über den Einfluß von Kolloiden auf Fermente.** III. (II. vgl. S. 680.) Die Wrkg. von Pankreastrypsin auf Casein wird zwischen  $pH$  5,3 u. 10,6 durch Zugabe von Cholesterin nicht beeinflußt. Lecithin verringert in alkal. Lsg. die Trypsinwrkg., u. zwar am stärksten bei  $pH = 7,6$ ; bei saurer Rk. wird kein Einfluß beobachtet. (Biochem. Ztschr. 144. 482—89. Berlin, Urbankrankenhaus.) A. R. F. HESSE.

**D. Ackermann, Über die Extraktstoffe von *Mytilus edulis*.** II. Mitteilung. (I. vgl. Ztschr. f. Biologie 74. 67; C. 1922. III. 561.) In der Purinbasenfraktion fand sich *Adenin*, im Filtrat der Phosphorwolframsäurefällung *Mytilin* (vgl. JANSEN, Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] 2. 130; C. 1914. II. 721), der aber nicht ein Isomeres des Quercits, Cyclohexanpentol, sondern ein einfach methyliertes Cyclohexanhexol ist (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1938; C. 1921. III. 1355.) (Ztschr. f. Biologie 80. 193—94. Würzburg, Univ.) WOLFF.

**Alfonso Cruto, Über die Konstitution der im Cerebrin vorkommenden Fettsäure.** (Atti I. Congr. naz. Chim. pur. ed appl. 1923. 392—96. Sep. — C. 1923. I. 1133.) GRIMME.

**M. Loeper, R. Turpin und J. Tonnet, Gegenwart von Chloroform in stenosierten Mägen.** Bei Mägen mit Verengung des Pfortners u. dadurch verursachtem verlängerten Aufenthalt des Inhaltes findet sich als Bakterienprod. außer Aceton, Aldehyden, A., Jodoform auch *Chlf*. Die Intensität seiner B. ist aber unabhängig vom HCl-Gehalt des Magensaftes. (C. r. soc. de biologie 90. 331—32.) WOLFF.

**J. A. Smorodinzew, Zu R. Engelands und W. Biehlers Artikel: „Über einige Extraktstoffe des menschlichen Skelettmuskels.“** (Ztschr. f. physiol. Ch. 23. 290; C. 1923. I. 611.) Hinweis auf die Arbeit des Vfs. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 263; C. 1923. III 946) (Ztschr. f. physiol. Ch. 132. 328. Moskau.) GUGGENHEIM.

**Masso Iwano**, *Einige analytische Studien über Harnsteine*. Angabe u. Erörterung der Befunde an 487 japan. Harnkonkrementen, von denen jede makroskop. erkennbare Schicht gesondert untersucht wurde, unter Vergleich mit den in Europa erhobenen Befunden. (Journ. of biochem. 3. 67—82. 1923. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 22. 431. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

#### E. Tierphysiologie.

**I. I. Nitzescu und J. Cosma**, *Die Wirkung von Antipyrin, Pyramidon und Na-Salicylat auf die Succindehydogenase*. Bei  $\frac{1}{10}$ -n. Konz. von K-Succinat u. der zu prüfenden Substanz hemmt Na-Salicylat die genannte Fermentwrkg. (Rindermuskel) am stärksten (46 statt 12 Min.), Pyramidon schwächer (28 Min.), Antipyrin nur wenig (17 Min.). Es besteht somit ein vollständiger Parallelismus zur Wrkg. auf die Atmung frischen Gewebes (vgl. nachst. Ref.) Die Wrkg. der untersuchten Verbb. ist stärker als die der Urethane. (C. r. soc. de biologie 89. 1401—2. 1923. Klausenburg, Med. Fak.) WOLFF.

**I. I. Nitzescu und J. Cosma**, *Die Wirkung einiger Antipyretica auf die Gewebsatmung*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Frosch- bezw. Rindermuskeln wird die Deshydrogenasewrkg. am stärksten gehemmt durch (stets  $\frac{1}{10}$ -n.) Chinin-HCl (56 statt 1,5 bezw. 25 statt 1,5 Min.), schwächer durch Na-Salicylat (35 bezw. 13 Min.), Pyramidon (8 bezw. 3 Min.), Antipyrin (3 bezw. 4 Min.). (C. r. soc. de biologie 89. 1406 bis 1407. 1923. Klausenburg.) WOLFF.

**Ernst Faerber und Tomás Telleria**, *Die Atmung des kindlichen Blutes und ihre Beeinflussung durch B-Vitamin (Hefeautolysat)*. Es wurde die Wrkg. von Hefeautolysaten nach Verminderung ihres Säuregehaltes auf die Blutatmung untersucht (im Barcroftschen App.). Neutralisierte Autolysate zeigten keine atmungsbeschleunigende Wrkg., schwach saure nur einen geringen atmungssteigernden Effekt. Die durch Hefeautolysate bewirkte Atmungsbeschleunigung des Blutes ist nicht als ein vitaler Vorgang, sondern als eine Säurewrkg. anzusehen. (Klin. Wchschr. 2. 2161 bis 2163. 1923. Berlin, Charité.) FRANK.

**Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer**, *Bemerkungen zu der Arbeit von Ernst Faerber und Tomás Telleria über „Die Atmung des kindlichen Blutes und ihre Beeinflussung durch B-Vitamin (Hefeautolysat)“*. (Vgl. vorst. Ref.) (Klin. Wchschr. 3. 405—6. Halle, Univ.) FRANK.

**Ernst Faerber und Tomás Telleria**, *Erroiderung auf die Ausführungen von ABDERHALDEN u. WERTHEIMER*, vorst. Ref.) (Klin. Wchschr. 3. 406. Berlin, Univ.) FRANK.

**J. Koopman**, *Über den Einfluß der ultravioletten Strahlen auf das Blut*. Durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht beim Menschen bleibt die Zahl der Erythrocyten unverändert, die Zahl der Leukocyten steigt während der 1. Stde. u. fällt dann ab, die Lymphocyten nehmen zu; die Neutrophilen können während der ersten 3 Stdn. steigen, dann kleiner werden. Hämoglobingehalt, Viscosität u. Koagulationspunkt bleiben unverändert, die Normalamboceptoren zeigen nach der Bestrahlung Abnahme der Wrkg. Änderungen der Resistenz der roten Blutkörperchen gegen hyperton. Salzlsgg. wurden nicht beobachtet. Beim Meer-schweinchen war nach 1-std. Bestrahlung die komplementäre Aktivität des Serums fast verdoppelt, 6 Stdn. nach der Bestrahlung hatte das Komplement seine ursprüngliche Aktivität wieder erreicht. Bestrahlungen von 2—3 Stdn. verringerten die Komplementmengen ganz erheblich, die von 3-std. Dauer verursachten regelmäßig den Tod des Tieres. Im 3 Stdn. lang unter Kühlung bestrahlten Meerschweinchen-serum war nach dieser Zeit das Komplement inaktiviert, die Oberflächenspannung unverändert geblieben. Durch Dialyse aus Komplement gewonnenes End- u. Mittelstück wurden gesondert ultravioletten Strahlen ausgesetzt. Das Mittelstück war

schon nach 15 Min. Bestrahlung vernichtet, das Endstück erst nach fast 1 Stde. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 277—78. Haag.) FRANK.

Russell L. Haden und Thomas G. Orr, *Die Wirkung anorganischer Salze auf die chemischen Veränderungen im Blut des Hundes nach Verschluss des Zwölffingerdarms.* (Vgl. Journ. Exp. Med. 38. 55; C. 1923. III. 958.) Bei subcutanen Gaben von NaCl überleben so operierte Tiere etwa sechsmal so lange als ohne NaCl-Zufuhr.  $NH_4Cl$  ruft Acidose hervor. Zufuhr von KCl,  $CaCl_2$  u.  $MgCl_2$  beeinflusst nicht den früher beschriebenen (Journ. Exp. Med. 37. 356; C. 1923. III. 399) Anstieg des Nichtprotein-N, den Abfall der Chloride u. den Tod. KJ u. NaJ beschleunigen anscheinend den tox. Prozeß, NaBr scheint ihn zu hemmen, aber nicht so stark wie NaCl.  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ , Na-Citrat,  $NaH_2PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$  sind ohne Einw. Atropin u. Pilokarpin sind ohne therapeut. Wert bezgl. günstiger Beeinflussung der durch den Darmverschluss hervorgerufenen Veränderungen. (Journ. Exp. Med. 39. 321—30. Kansas City, Univ.) WOLFF.

H. Zondek, H. Petow und W. Siebert, *Die Bedeutung der Calciumbestimmung im Blute für die Diagnose der Niereninsuffizienz.* Der Eintritt der Funktionsstörung der Nieren offenbart sich im Blute in einer Störung des Kationgleichgewichts im Sinne einer Verminderung des Ca u. einer Erhöhung des K. Auch bei einigen anderen Krankheiten findet sich eine Herabsetzung des Blut-Ca-Spiegels. Jedoch handelt es sich bei diesen mehr um Ca-Verschiebungen, bei der Nephritis um Ca-Verluste. (Ztschr. f. klin. Med. 99. 129—38. 1923.) WOLFF.

Karen Marie Hansen, *Untersuchungen des Blutzuckers am Menschen. Bedingungen der Schwankungen, des Anstiegs und der Verteilung.* Bei Bestst. nach dem Verf. von HAGEDORN u. JENSEN ergab sich, daß der Blutzucker nicht konstant ist, die Kurve vielmehr noch 36 Stdn. nach Nahrungsaufnahme Zacken außerhalb der Fehlergrenze des Verf. aufweist, auch im Niveau nach Zufuhr von Zucker wellenförmige Erhebungen u. Senkungen. Das Maximum hierbei betrug 0,18%. Bei hungernden Gesunden war in 93% der Fälle Zuckergehalt von Körperchen u. Plasma gleich, bei Diabetikern nur in 14—18%. (Acta med. scandinav. Suppl. 4. 1—224. 1923; Ber. ges. Physiol. 22. 419. 1924. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

F. Höglner, *Über das Verhalten des Blutzuckers nach parenteraler Zufuhr von keimfreier Milch.* Durch parenterale Zufuhr von Milch steigt der Blutzuckerspiegel bei Gesunden regelmäßig an, während er bei Diabetikern absinkt. Hierbei wurde gleichzeitig auch ein Absinken der Zuckerausscheidung festgestellt. (Wien. klin. Wchschr. 37. 215—16. Wien, Elisabethspital.) FRANK.

T. H. Oliver und A. Haworth, *Die Wechselwirkung zwischen Blutfett und Blutzucker.* Verschiedene Beobachtungen weisen auf bestimmte Beziehungen zwischen dem Fett- u. Zuckergehalt des Blutes hin. In Organen absorbiertes Fett begünstigt, im Blute vorhandenes, mobilisiertes Fett hindert die Kohlenhydrat-speicherung. (Lancet 205. 114—16. 1923; Ber. ges. Physiol. 22. 421, 1924. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Ch. Dubois und M. Polonovski, *Einfluß des Aderlasses auf die Konzentration des Blutharnstoffs.* Beim Hund u. wahrscheinlich auch beim Kaninchen vermehrt der Aderlaß fast konstant die Konz. des Blutharnstoffes. (C. r. soc. de biologie 90. 217—18. Lille, Med. Fak.) WOLFF.

Alfred Szenes, *Über den Gehalt des Blutes an Kalk, des Serums an Aminosäuren bei Strumen und einem Falle von Myositis ossificans, nebst refraktometrischen Bestimmungen.* Der Gehalt des Gesamtblutes an CaO wurde bei Strumen n. zu 19—25 mg in 100 ccm gefunden, bei großen etwas niedriger als bei kleinen, bei adenomatösen höher als bei cyst, bei kolloiden u. malignen zwischen jenen, im Mai höher als im Juni u. Juli. Strumektomie verursachte im allgemeinen keine Änderung. — Der Brechungsindex ist bei großen Strumen etwas niedriger als

bei kleinen, am höchsten bei malignen, steht im umgekehrten Verhältnis zum Gasstoffwechsel. Nach Strumektomie war der Brechungsindex kleiner (Folge von Blutverlust u. parenteraler Eiweißresorption). — Die *Aminosäuren* im Serum waren bei 2 großen Strumen höher (24 mg) als bei den übrigen (Durchschnitt 19 mg), anscheinend umgekehrt dem Gasstoffwechsel steigend u. fallend. — Ein Fall von Myositis ossificans zeigte hohen Blutkalk (32,3 mg). (Mitteil. Grenzgeb. Med. u. Chirurgie 36. 591—605. 1923. Zürich, Univ.; Ber. ges. Physiol. 22. 422—23. 1924. Ref. STAUZ.) SPIEGEL.

G. Fanconi, *Studien über die Serumlipase*. Vf. hat mit Hilfe der Bangschen Methodik entgegen vorliegenden negativen Angaben den Nachweis führen können, daß bei Bebrütung von Serum die darin vorhandenen Fette u. Lipide einer Spaltung unterliegen. Daß die hierdurch nachgewiesene echte Lipase mit der nach RONA u. MICHAELIS bestimmbaren Tributyrinase, der sog. Serumlipase, ident. ist, ließ sich nicht direkt nachweisen. Einen Teil dieses Fermentes kann man aus dem Serum durch Fette u. Lipide, besonders Lecithin, herausziehen; es ergab sich ferner, daß deren Wert im lipäm. Serum etwas kleiner ist als im Nüchternserum; beide Erscheinungen werden so gedeutet, daß die Fette u. Lipide als fermentativ angreifbare Substrate die Tributyrinase teilweise zu binden vermögen. Bei Verdauungslipämie ließ sich von 19 untersuchten Fällen nur einer in diesem Sinne deuten. — OLSEN u. GOETTE (Biochem. Ztschr. 112. 188; C. 1921. I. 333) haben mindestens eine nahe Verwandtschaft der Serumlipase mit dem Endstück des hämolyt. Komplements wahrscheinlich gemacht. Zur Prüfung dieser Ansicht untersuchte Vf. die Einflüsse, welche bei der Lipase hemmend wirken, auf das Komplement. Lecithin hemmt beide, das Komplement viel intensiver. Überschuß von Na-Palmitat vernichtet beide, wie Vf. auf Grund der geringen Wrkg. kleinerer Mengen annimmt, nicht auf Grund einer spezif. Wrkg., sondern eher infolge Denaturierung durch die OH'. *Cholesterin*, in öligem Lsg. mit dem Serum geschüttelt, hemmt das Komplement sehr stark, die Lipase nicht stärker als das Öl allein. Den vergiftenden Wrkgg. von *Atoxyl* u. *Chinin* auf die Serumlipasen, die übrigens bei Serumlipase verschiedener Tierarten in sehr abweichendem Grade sich geltend machen, geht die Einw. auf die Komplemente der entsprechenden Seren durchaus nicht parallel. Von einer Identität beider Funktionen kann also keinesfalls die Rede sein.

Schließlich suchte Vf. in ausgedehnten klin. Verss. die Bedingungen zu ermitteln, die für den Lipasewert eines Serums maßgebend sind. Er schwankt bei demselben Individuum unter ungefähr gleichen Bedingungen nur wenig, zwischen verschiedenen gesunden Individuen teilweise recht beträchtlich, im großen Ganzen sonst mit dem Allgemeinbefinden. Fettgehalt u. Energiequotient der Nahrung blieben meist ohne merklichen Einfluß. Die Stärke der Lipase steht in keiner Beziehung zum Gehalte des Nüchternserums an Neutralfett, freiem u. Estercholesterin. Alimentäre u. sonstige Toxikosen sind mit starker Verminderung der Lipase verbunden, die während der Wiederherst. allmählich wieder ansteigt. Auch leichte Dyspepsien zeigen deutliche negative Schwankung der Lipasekonstante. Bei Herterschem Infantismus fanden sich meist n, teilweise sogar recht hohe Werte, bei Rachitis meist erhöhte. In 3 Diabetesfällen mit mäßiger Lipämie war die Lipase nur wenig unter dem n. Wert, nach 3 Hafertagen in einem Falle deutlich erhöht, nach Insulinbehandlung unverändert. (Fermentforschung 7. 307—48. Zürich, Univ.) SPIEGEL.

P. Lecomte du Noüy, *Oberflächenspannung des Serums*. VII. *Bedeutung der maximalen Zeitsenkung von Serumlösungen*. (VI. vgl. Journ. Exp. Med. 38. 87; C. 1923. III. 948; vgl. auch C. r. soc. de biologie 89. 1015; C. 1924. I. 681.) Bei 2std. Stehen fällt die Oberflächenspannung von Meerschweinchenserum; der Unterschied in den beiden Dynenzahlen ist die Zeitsenkung. Im Blut- u. Lymphkreis-

lauf sind die Gefäßwände u. alle Zellen mit einer polarisierten Schicht akt. Moll. belegt. Hiermit dürfte die Zeitsenkung zusammenhängen. (Journ. Exp. Med. 39. 37—41. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

**Leonor Michaelis und Heinrich Davidsohn**, *Verfahren zur Reinigung von Toxinen, Fermenten und anderen biologisch wirksamen Kolloiden*. Das Verf. besteht darin, daß die in üblicher Weise hergestellten Lsgg. mit Puffern auf das für die Ausflockung optimale  $p_H$  gebracht werden (vgl. z. B. Biochem. Ztschr. 33. 456; C. 1911. II. 697). Der entstehende Nd. enthält die betreffenden Kolloide fast frei von den in der Lsg. vorhandenen Verunreinigungen. Es werden Beispiele für die Gewinnung von *Diphtherietoxin*, *Trypsin*, *Tuberkulin* u. der agglutinogenen Substanz des *Typhusbacillus* gegeben. (Biochem. Ztschr. 144. 294—97.) A. R. F. HESSE.

**Theobald Smith und Ralph B. Little**, *Proteinurie bei neugeborenen Kälbern nach Colostrumfütterung*. Für die auftretende Proteinurie ist die Colostrumfütterung verantwortlich; sie verschwindet am 3. Tage. Urin von Föten u. nicht gefütterten Kälbern enthält kein Eiweiß. Serum an Stelle von Colostrum ruft gleiche Wrkg., wenn auch in geringerem Grade, hervor. Diese Nierendurchlässigkeit schwindet im allgemeinen nach 3 Tagen. (Journ. Exp. Med. 39. 303—12. Princeton [N. J.] ROCKEFELLER Inst.) WOLFF.

**Paul E. Howe**, *Die Beziehung zwischen der Zufuhr von Colostrum oder Blutserum und dem Erscheinen von Globulin und Albumin in Blut und Harn des neugeborenen Kalbes*. Das Auftreten von Euglobulin u. Pseudoglobulin in Blut u. Harn des neugeborenen Kalbes nach Colostrumfütterung u. die Abwesenheit dieser Proteine bei Milchfütterung stützen den Schluß, daß die Proteinurie des neugeborenen Kalbes auf die Colostrumfütterung zurückzuführen ist (vgl. vorst. Ref.). Der hohe Proteingehalt der Faeces in den ersten Tagen ist ebenfalls der Colostrumfütterung zuzuschreiben. (Journ. Exp. Med. 39. 313—20. Princeton [N. J.] ROCKEFELLER Inst.) WOLFF.

**R. Schüler und F. Thielmann**, *Lassen sich aliphatische Diamine durch Pikrinsäure und Natriumchlorid aus normalem und Nephritikerharn gewinnen?* Nachprüfung der Angaben von BERGELL (Ztschr. f. klin. Med. 95. 63; C. 1923. III. 285) führte nicht zum Nachweis von Diaminen oder heterozykl. Basen; außer Kreatinin wurden nur Harnsäure (als Pikrinsäure-Harnsäureverb.), Na als Harnbase gefunden. (Ztschr. f. Biologie 79. 139—44. 1923. Marburg, Med. Klin. Physiol. Inst.) WOLFF.

**S. Rosenbaum**, *Zucker im Harn Neugeborener*. Zuckerausscheidung im Harn Neugeborener ist häufig, dabei handelt es sich stets um *Milchzucker*, in den ersten 3 Tagen oft als Folge größerer Nahrungszufuhr, am häufigsten infolge Gewichtsabfall u. Exsiccation. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 23. 600—12. 1922. Marburg, Univ.; Ber. ges. Physiol. 22. 428. 1924. Ref. DAVIDSOHN.) SPIEGEL.

**Luigi Condorelli**, *Antihämolyse und Hämolyse im Harn*. Der n. Mensch scheidet im Harn täglich ca. 0,40 g *Cholesterinester* u. 0,70 g *Fettsäuren* aus. Die Cholesterinester, fast ausschließlich Oleat, sind stark antihämol. u. anticytotox., von den Fettsäuren die in Ä. unl. (Hämolyse  $\alpha$ ) stark hämol. u. cytotox., die in Ä. l. (Hämolyse  $\beta$ ) hämolysieren viel langsamer u. agglutinieren die Blutkörperchen zuvor.  $\alpha$ -Hämolyse verwandelt auch Hämoglobin in Methämoglobin, es wirkt auf menschliche Erythrocyten bedeutend stärker als auf diejenigen von Schaf, Rind, Ziege. (Arch. di patol. e clin. med. 2. 393—424. 1923. Roma, Univ.; Ber. ges. Physiol. 22. 428. 1924. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

**Ambrogio Cecchini**, *Über die flüchtigen Fettsäuren der Faeces*. Diese Säuren stammen nicht notwendig aus Kohlenhydraten u. Fetten, sondern können sich durch Wrkg. von Bakterien auch aus den bei der Eiweißspaltung entstehenden Aminosäuren bilden. Es sind im wesentlichen *Essigsäure* u. *Buttersäure*, meist zusammen,

oft nur die erste, niemals Ameisensäure. Ihre Menge ist im allgemeinen umgekehrt proportional der Indikanurie (Antagonismus zwischen Gärung u. Fäulnis), doch kommen auch Fälle mit gleichzeitig abnormer Gärung u. Fäulnis vor. Purgierende Salze können die Darmflora nicht ändern, dazu sind auch diätet. Maßnahmen erforderlich. In einem Falle wurden erhebliche Mengen *Buttersäure im Harn* festgestellt, tox. Prodd. der bakteriellen Gärung können also resorbiert werden. (Arch. di patol. e clin. med. 2. 361—92. 1923. Pavia, Univ.; Ber. ges. Physiol. 22. 414 bis 415. 1924. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

A. G. Kelley, *Zuckerbefunde in normalen und pathologischen Spinalflüssigkeiten*. Unterss. an ca. 1000 n. u. pathol. Fl. N. Wert wurde zu 40—100 mg in 100 ccm Fl. gefunden. Intravenöse Zufuhr von Zucker erhöhte bei Kaninchen den Gehalt der Spinalfl. nicht. Dieser ist herabgesetzt bei unbehandelter Lues des Zentralnervensystems (nähert sich bei Behandlung der Norm), Meningitis mit Meningokokken u. mit Streptoc. aureus u. Pneumococcus sowie bei Sterbenden. (Southern med. Journ. 16. 407—11. 1923. Ber. ges. Physiol. 22. 419—20. 1924. Ref. STRAUZ.) SPIEGEL.

Ugo Lombroso, *Betrachtungen über die proteolytische Wirksamkeit des Pankreassaftes*. Zu der Mitteilung von TERROINE u. PZBYLECKI (Arch. internat. de physiol. 20. 377; C. 1923. III. 1290) bemerkt Vf., daß man aus folgenden Gründen keine von der Trypsinwrg. verschiedene Erepsinwrg. anzunehmen braucht: Nichtaktivierter Pankreassaft wirkt auf Zeingliadin, das von Darmsaft nicht angegriffen wird, schnell ein, verdaut auch bei genügend langer Einw. Serumeiweiß u. koaguliertes Eieralbumin. Pankreas- u. Darmsaft spalten zwar ziemlich gleiche Mengen Aminosäuren ab, scheinen aber auf verschiedene Teile des Eiweißmol. einzuwirken. Die Aktivierung des Pankreassaftes mit CaCl<sub>2</sub> (zur Auflösung von Eieralbumin) ändert an seiner Fähigkeit zur Abspaltung einer bestimmten Menge Aminosäuren nichts. (Arch. internat. de physiol. 21. 239—49. 1923. Messina, Physiol. Inst.; Ber. ges. Physiol. 22. 458. 1924. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Alfred F. Hess, G. C. Supplee und B. Bellis, *Kupfer als Bestandteil in der Frauen- und Kuhmilch. Seine Resorption und Ausscheidung beim Kinde*. Cu-Best. mit Äthylxanthat (SUPPLEE u. BELLIS, Journ. Dairy Soc. 5. 455. [1922]). Kuhmilch: 0,0004 g %. Frauenmilch ähnlich. Bei Kindern fand sich im Harn nach Milch- oder gemischter Kost mit Milch 0,0006—0,0007 g % Cu. (Journ. Biol. Chem. 57. 725—29. 1923. Columbia, Univ.) MÜLLER.

Albert Dalcq, *Untersuchungen über die Physiologie des Eies in der Reifung*. Die Oocyten von *Asterias glacialis* enthielten W. 81,5, Asche 1,9, Eiweiß 11,82, Lipoido (nach KUMAGARA extrahiert) 4,00, Glykogen 0,02(?)%. Es werden untersucht die Plasmolyse in hyperton. Salz- u. Zuckerslgg., Wrg. der Alkalien, cytolog. Wrg. hyperton. Legg., Befruchtung in solchen u. in hyperton. Legg. (Arch. di biol. 33. 79—196. 1923; Ber. ges. Physiol. 22. 358—59. 1924. Ref. SPEK.) SPIEGEL.

Leigh Hoadley, *Gewisse Wirkungen der Schwermetallsalze auf den Befruchtungsprozeß von *Arbacia punctulata**. Es werden die Konz. von Schwermetallsalzen in Seewasser bestimmt, die einerseits die Membranabhebung befruchteter Eier, andererseits die Zellteilung hemmen. Für diese sind mit alleiniger Ausnahme von HgCl<sub>2</sub> wesentlich höhere Konz. erforderlich als für jene. Im übrigen ist die Reihenfolge in der Wirksamkeit der Chloride Au > Cu > Zn > La > Al > Pt > Pb > Ni > Cd > Co. (Biol. Bull. of the marine biol. lab. 44. 255—79. 1923. Chicago, Univ.; Ber. ges. Physiol. 22. 360. 1924. Ref. SPEK.) SPIEGEL.

C. B. Pollard und R. H. Carr, *Cerealienwertigkeiten, bestimmt durch Zahl, Fruchtbarkeit und Zusammensetzung von Eiern*. Verss. an Tauben; die eierproduzierende Kraft fällt in der Reihenfolge: Weizen, Roggen, Hafer, Mais, Kefir, Gerste, Feldschote, Hanf, Bohnen, während Eier nicht erhalten wurden nach Sonnenblumensamen u. Buchweizen. Nucleinsäuren wie N von Pflanzenbasen sind

zum Eiaufbau erforderlich. Nur Eier nach Weizen, Roggen, Hafer u. Mais mit viel Melanin (Tryptophan) schienen befruchtbar zu sein. (Amer. Journ. Physiol. 67. 589—94. Purdue, Univ.) WOLFF.

H. P. Armsby, *Genossenschaftliche Untersuchungen über den Proteinbedarf beim Wachstum von Rindvieh*. Bei den an verschiedenen Versuchsstationen durchgeführten Verss. wurden die Kälber in Paare eingeteilt, bei denen je 1 Tier eine verhältnismäßig hohe bzw. niedrige Proteinration erhielt. Die Versuchsergebnisse wurden soweit wie möglich durch das N-Gleichgewicht gemessen, sonst durch Gewichte u. Maße der Kälber. Nach den Versuchsergebnissen scheint schon dann n. Wachstum einzutreten, wenn im Futter genügend Protein vorhanden ist, um den Erhaltungsbedarf u. die n. Zunahme des Körpers zu decken. Vf. glaubt, daß die üblichen Ansichten über die zum Wachstum erforderliche Proteinmenge über die tatsächlich benötigte Menge hinausgehen. (Bul. Natl. Research Council 2. 219. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 258—59. 1923. Ref. PABST.) BEB. J.

Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungstoffen mit spezifischer Wirkung*. 30. Mitteilung. (29. vgl. ABDERHALDEN, S. 791.) Die Verfolgung der Gewebsatmung mittels gasanalyt. Methoden führt zu Ergebnissen, die sich von den unter Verwendung von Indicatoren (Farbstoffen) erhaltenen Gas wesentlich unterscheiden. Maßgebend können für den Zustand des gesamten Gaswechsels von Zellen in erster Linie nur direkte Methoden sein. *m-Dinitrobenzol* ist zur quantitativen Verfolgung der gesamten Zellatmung nicht geeignet. Bei der nach ausschließlicher Ernährung mit geschliffenem Reis bei Tauben auftretenden alimentären Dystrophie ist die Zellatmung stark herabgesetzt (vgl. auch PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 352; C. 1923. III. 683). Zusatz von wirksamen Prodd. aus Hefe bzw. Kleie erhöht die herabgesetzte Zellatmung sehr stark. Bei Herabsetzung der Zellatmung aus anderen Gründen hat Hefezusatz nicht den gleichen Erfolg; es liegt zweifellos eine ganz spezif. Rk. vor; wahrscheinlich handelt es sich um den Mindergehalt eines in W. l. Faktors. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 202. 395—404. Halle a. S., Univ.) WOLFF.

Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungstoffen mit spezifischer Wirkung*. 31. Mitteilung. (30. vgl. vorst. Ref.) Im Verlauf der Verfütterung von geschliffenem Reis an Tauben fällt das Körpergewicht ab; Atem- u. Pulsfrequenz sinken u. ebenso die Körpertemp. Bei Krämpfen kann die Herzfrequenz stark ansteigen. Bei Zusatz von Hefe zur Reismahrung bleibt das Körpergewicht lange Zeit auf fast gleicher Höhe; Puls- u. Atemfrequenz sowie Körpertemp. zeigen im allgemeinen nur wenig Veränderungen. Gibt man einer Reistaube im Stadium der alimentären Dystrophie u. insbesondere bei Ausbruch von Krämpfen Hefe, dann zeigt sich der Erfolg nicht nur am Aufhören der Krämpfe, sondern auch am gleichbleibenden bzw. weniger rasch abfallenden Körpergewicht, der wieder ansteigenden Körpertemp. u. der sich der Norm nähernden Atem- u. Pulsfrequenz. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 202. 405—9. Halle a. S.) WOLFF.

A. B. Lamb und J. M. Evvard, *Das Gleichgewicht zwischen Säuren und Basen bei der tierischen Ernährung*. 5 Gruppen von Schweinen erhielten außer gleichem Grundfutter 1. weder Alkali noch Säure, 2.  $H_2SO_4$ , 3. NaOH, 4.  $Na_2CO_3$ , 5.  $Na_2SO_4$  in bis zu 1000 ccm n. Alkali bzw. Säure oder Salz ansteigenden täglichen Mengen. Die annähernde Grenze für die täglich aufnehmbare Menge von n. Lsgg. waren 500 ccm für  $H_2SO_4$ , 750 ccm NaOH, u. mehr als 1000 ccm  $Na_2CO_3$  u.  $Na_2SO_4$ . Der Verzehr von täglich 500 ccm n. Alkali oder Säure scheint keine Wrkg. auf die Gewichtszunahme oder den Futterverbrauch für 1 Pfd. Gewichtszunahme zu äußern. (Joya Sta. Research Bul. 71. 193; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 159—60. 1923.) BEB. J.

H. A. Mattill und J. S. Carman, *Die Hodendegeneration der Ratten bei Milchnahrung*. Diese Degeneration tritt auch bei Zulage von getrockneter Milz u. Niere, Thymus, Hefenucleinsäuren usw. auf u. gleicht vollkommen der von ALLEN bei Mangel an Vitamin B beobachteten, kann aber nicht durch solchen bedingt sein. (Proc. of the soc. f. exp. biol. aud med. 20. 420. 1923. Rochester [N. Y.], Univ. of Rochester: Ber. ges. Physiol. 22. 401. 1924. Ref. PABCHKIS.) SPIEGEL.

L. A. Maynard und F. M. Fronda, *Der relative Wachstum vermehrende Wert des Proteins von Cocoskuchennmehl und von Zusammenstellungen dieses mit Protein von verschiedenen anderen Futterstoffen*. Aus den Ergebnissen von Fütterungsvers. an Ratten mit Cocoskuchennmehl u. verschiedenen anderen Futterstoffen folgern Vf., daß das Protein von Cocoskuchennmehl besser ist als das von Maismehl. Es wurde gleich gefunden dem Maismehl mit Magermilch, wenn es durch 25% Reiskleie oder Weizenmittelmehl ergänzt wurde. Verss., in welchen Luzerneprodd. als Ergänzungsstoffe gegeben wurden, waren wenig zufriedenstellend. Wurde Cocoskuchennmehl Mais zugefügt, so änderte sich der Wert des Proteins nur sehr wenig oder gar nicht. (New York, Cornell Sta. Mem. 50. 621. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 203—5. 1923. Ref. PABST.) BEBJU.

Alfred F. Hess, M. Weinstock und E. Tolstoi, *Der Einfluß der Kost während der Periode vor dem eigentlichen Versuch auf die Empfänglichkeit von Ratten für Rachitis*. Bei einer P-armen u. Ca-reichen Kost bekommen gewisse Gruppen von über 4 Wochen alten Ratten keine, alle anderen deutliche Rachitis. Die Ursache liegt darin, daß die refraktär bleibenden in den ersten 4 Wochen ihres extrauterinen Lebens ebenso wie die Muttertiere eine reiche Kost bekommen hatten. — Wenn der Körper der Mutter durch reichlichen Milchverlust an Ca u. a. verarmt, bekommen die Jungen leichter Rachitis. — Die Kost von Säuglingen in den ersten Wochen ist von großer Bedeutung als Schutz gegen Rachitis. (Journ. Biol. Chem. 57. 731—40. 1923. Columbia, Univ.) MÜLLER.

Glady Annie Hartwell, *Notiz über Farbänderungen im Haarkleid von Ratten durch Veränderungen der Ernährung*. Erhalten junge schwarzweiße Ratten viel Eiweiß (Casein) in der Kost, so wird ihr Fell dichter u. dunkler, als wenn die Tiere weniger Eiweiß in der Kost erhalten. Das Schwarz wird bei eiweißreicher Kost intensiv glänzend, bei eiweißärmerer mehr bräunlich. Vf. schließt hieraus, daß die Melanine aus Tyrosin u. Tryptophan gebildet werden. (Biochemical Journ. 17. 547—48. 1923.) ARON.

L. M. Polvogt, E. V. McCollum und Nina Simmonds, *Erzeugung von Nierenschädigungen bei Ratten durch eine nur durch Übermaß von Eiweiß fehlerhafte Kost*. Keine äußerlichen Erscheinungen, n. Fortpflanzungsfähigkeit, bei Autopsie nur an Nieren pathol. Veränderungen (Vergrößerung, Hämorrhagien usw.). Im Blute waren Harnstoff, Serumweiß u. Cholesterin mitunter deutlich gesteigert. (Bull. of the JOHNS HOPKINS Hosp. 34. 168—72. 1923; Ber. ges. Physiol. 22. 400. 1924. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

Harry Goldblatt und Katharine Marjorie Soames, *Untersuchungen über den fettlöslichen wachstumsfördernden Faktor*. I. Stapelung. II. Synthese. (Vgl. GOLDBLATT, Biochemical Journ. 17. 298; C. 1923. III. 1179.) Ratten erhalten eine von dem fettlöslichen Faktor A freie Nahrung zuerst ohne Zulagen, dann mit Zugabe bestimmter Mengen von Lebern von Ratten, die ihrerseits in verschiedener Weise gefüttert waren. Lebern von Ratten, die mit Zulage von 3% Lebertran gefüttert waren, enthielten erheblich mehr fettlöslichen Faktor A, als Lebern von Ratten, die 10% Butter in ihrer Kost erhalten hatten. Der fettl. Faktor wird also in der Leber aufgespeichert, u. diese enthält um so mehr davon, je reicher die Nahrung an dem Faktor ist. Lebern von Ratten, die mit einer an dem fettl. Faktor armen Kost ernährt waren u. dabei zu wachsen aufgehört hatten, enthielten dennoch ge-

wisse Mengen von dem fettl. Faktor; das Wachstum stockt also, bevor der gesamte Vorrat von fettl. Faktor in der Leber aufgebraucht ist. — Werden die frei von dem fettl. Faktor ernährten Ratten mit der Hg-Dampf-Lampe bestrahlt, so enthalten die Lebern dieser Tiere mit der biol. Methode geprüft mehr fettl. Faktor als die Lebern ebenso ernährter, nicht bestrahlter Tiere. Diese Beobachtungen werden aber nicht unbedingt im Sinne einer Synthese des fettl. Faktors im Tierkörper gedeutet. (Biochemical Journ. 17. 446—53. 1923. Lister Inst.) ARON.

Harry Goldblatt und Katharine Marjorie Soames, *Der Ergänzungswert von Lichtstrahlen bei einer Nahrung, die in ihrem Gehalt an fettlöslichem Faktor abgestuft ist.* (Vgl. Biochemical Journ. 17. 446; vorst. Ref.) Selbst wenn der Gehalt an fettl. Faktor gering ist, können Ratten n. wachsen u. eine n. Entw. ihrer Knochen aufweisen, wenn sie täglich 10 Min. mit der Hg-Dampf-Lampe bestrahlt werden. Die Lichtstrahlen vermögen aber nicht den fettl. Faktor zu ersetzen, wenn er in der Nahrung gänzlich fehlt. In diesem Falle fördern sie zwar das Wachstum, es wird aber nicht n. (Biochemical Journ. 17. 622—29. 1923. Lister Inst.) ARON.

Casimir Funk, Benjamin Harrow und Julia B. Paton, *Extraktion von Vitaminen aus Hefe und Reisschleifen unter Anwendung verschiedener, mit Wasser mischbarer Lösungsmittel.* Geprüft wurden A. von 50, 60, 70 u. 80%,  $\text{CH}_3\text{-OH}$  (60—70%),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ , n. u. Isobutylalkohol (70%), Aceton (70%), Methyläthylketon (70%) u. Essigsäure (70%). Nimmt man Unwirksamkeit des extrahierten Gutes als Maßstab, so ist 70%ig. A. am besten, bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Reinheit des Extraktes (geringer Rückstand u. N-Gehalt) aber Aceton. Im allgemeinen gehen Gehalt an Vitamin B u. D in den Auszügen parallel, während der Gehalt an Koferment ohne Beziehung zu jenen ist. Bei Reiskleie ist 60%ig. A. besser als 70%ig.; die daraus gewonnenen Auszüge scheinen bei Ratten verhältnismäßig besser zu wirken als bei Tauben. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 423—24. 1923. New York City, Columbia Univ.; Lab. von H. A. METZ; Ber. ges. Physiol. 22. 399. 1924. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Frederic W. Schlutz, C. C. Kennedy und L. Palmer, *Der Vitamingehalt der Brustmilch.* Frauenmilch enthält immer genügend Vitamin A, aber wenig B, der Gehalt an beiden ist durch die Ernährung der Mutter beeinflussbar. (Arch. of pediatr. 40. 436. 1923; Ber. ges. Physiol. 22. 398—99. 1924. Ref. VOLLMER.) SP.

Ethel Cooper, *Die Verteilung von Vitamin A im Harn und einigen Verdauungssäften.* Bei vitamin-A-reicher Nahrung enthält der menschliche u. Hundeharn beträchtliche Mengen von diesem Vitamin. Bei gewöhnlicher Nahrung u. bei Hunger über längere Zeiträume ist der Harn fast oder ganz frei davon. Reiner Magensaft (Pawlowfistelbunde) enthält bei vitamin-A-reichem Futter Vitamin A, erscheint aber bei gewöhnlicher Kost bei Hund u. Mensch frei davon. Auch bei vitamin-A-reicher Nahrung enthalten menschlicher Speichel u. Pankreassaft keine merklichen Mengen dieses Vitamins. Wahrscheinlich besitzen die Nieren u. Verdauungsdrüsen eine Retentionsschwelle für Vitamin A. (Amer. Journ. Physiol. 67. 454—63. Chicago, Univ.) WOLFF.

H. A. Mattill, *Der Einfluß von Fasten und von Vitamin B-Entziehung auf die chemische Zusammensetzung des Rattenblutes.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. 55. 717; C. 1923. III. 572.) Das Blut B-frei ernährter Ratten zeigte keine wesentlichen Unterschiede gegenüber demjenigen von n. Tieren. Bei Hungertieren fand sich Ansteigen des Rest-N, fast völlig auf Kosten von Harnstoff. Durch erzwungene Aufnahme von W. wurde dieses Symptom beseitigt. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 537—38. 1923. Rochester [N. Y.], Univ. of Rochester; Ber. ges. Physiol. 22. 400. 1924. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

W. Lash Miller, *Wildiers' Bios*. Kurze Übersicht über Entdeckung des „Bios“ u. die daran anknüpfenden Forschungen. Es hat sich herausgestellt, daß zur Gewinnung reinerer Präparate die „Kämme“ aus dem Malzhaus geeignet sind, weil ein Infus daraus, das etwa  $\frac{1}{2}$ , so viel Bios wie Würze enthält, an festen Bestandteilen nur  $\frac{1}{6}$  so viel besitzt. Durch Unterss. von G. H. W. Lucas stellte sich heraus, daß „Bios“ nicht eine Substanz ist, sondern aus 2 Stoffen besteht, von denen durch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  aus Lsgg. mit passendem Gehalt an A. einer ausfällt, der andere in Lsg. bleibt. Der erste wird vorläufig als „Bios I“, der andere als „Bios II“ bezeichnet. I wird an Kohle nicht adsorbiert, auch durch Schütteln mit Hefe der Lsg. nicht entzogen u. durch Bleizucker für sich nicht, wohl aber auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  gefällt u. kann aus dem so entstandenen Nd. durch  $\text{CO}_2$  freigemacht werden. II wird dagegen durch Tierkohle wie durch Hefe adsorbiert u. ist l. in Aceton. Keiner von beiden Stoffen ist für sich dem Wachstum der Hefe förderlich, beide zusammen fördern aber fast ebenso wie die Menge Infus, aus der sie isoliert wurden.

S. W. Robertson hat die Darst. in größerem Maße ausgearbeitet, E. V. Eastcott die Verteilung beider Stoffe in einer größeren Anzahl Pflanzen untersucht. Weist, auch in der Würze, ist I in physiol. Überschuß, so daß Zusatz von II die Wrkg. steigert, Pilze enthalten aber einen großen, Weißei, Malzkämme u. einige andere einen kleineren Überschuß von II; das letzte gilt auch für ungekeimte Gerste, während bei der Keimung das Verhältnis sich umkehrt. Beim Mais steigert die Keimung zwar auch den Gehalt an II mehr als an I, dieses bleibt aber doch im Übergewicht. Das V. von Bios scheint eng mit dem von *Vitamin B* verknüpft, jenes zeigte sich aber in Verss. an polyneurit. Tauben u. B-frei ernährten Ratten wirkungslos. Die Präparate werden jetzt vorteilhaft aus Teestaub hergestellt. H. Sims hat weitere Erfolge in der Reinigung von Bios I erzielt, E. M. Sparling Bios II weiter in 2 Stoffe zerlegen können. (*Science* 59. 197—99.) SPIEGEL.

Carl Schwarz, *Beiträge zur Physiologie der Verdauung*. I. Mitteilung. Karl Steinmetzer, *Die diastatische Kraft des gemischten Mundspeichels von Mensch, Pferd, Rind, Schwein und Hund, nebst Bemerkungen über die komplexe Natur der Speicheldiastase*. Alle Unterss. wurden an völlig klarer 1%ig. Amyloselsg. ange stellt, der „achrom. Punkt“ (BIEDERMANN) durch Tüpfeln mit J-KJ-Lsg. festgestellt. Nur der gemischte Speichel von Mensch u. Schwein wurde wirksam gefunden, der von Pferd, Rind u. Hund nicht. Die diastat. Kraft ist nicht bei allen Menschen gleich groß, schwankt auch bei derselben Person erheblich, ohne daß bisher eine Gesetzmäßigkeit der Schwankungen ermittelt werden konnte. Als Mittelwert von 14 Bestst. von menschlichem Speichel wurde  $D = 1600$  gefunden, von Schweine speichel (19 Tiere) nur  $D = 14$ . Die Angaben BIEDERMANNs bzgl. der komplexen Natur der Speicheldiastase werden bestätigt. Im Speichel von Pferd, Rind u. Hund sind die Aktivatoren wohl vorhanden, nicht aber das Proferment. (*Fermentforschung* 7. 229—46. Wien, Tierärztl. Hochsch.) SPIEGEL.

Carl Schwarz, *Beiträge zur Physiologie der Verdauung*. II. Mitteilung. Karl Steinmetzer, *Über die Schwankungen der diastatischen Kraft des gemischten Mundspeichels*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die erwähnten Schwankungen wurden näher untersucht mit dem Ergebnis, daß bei derselben Person die Nüchternwerte konstant sind u. die Änderung bei Zufuhr von Nahrung von deren Salzgehalt abhängt. Verschiedene untersuchte Salze mit Ausnahme von Carbonaten, die hemmen, erhöhten sofort vorübergehend die diastat. Kraft, am meisten  $\text{NaCl}$  u.  $\text{KCl}$ , Zufuhr salzreicher Stoffe erniedrigt sie. Kohlenhydratzufuhr u. Tabakrauchen sind ohne Einfluß. — Speichelproben können mit etwas  $\text{Chlf.}$  in zugestöpelten Gefäßen 24 Stdn. ohne Änderung der diastat. Kraft aufbewahrt werden. (*Fermentforschung* 7. 247—53. Wien, Tierärztl. Hochsch.) SPIEGEL.

**Carl Schwarz, Beiträge zur Physiologie der Verdauung.** VIII. Mitteilung. **Hans Teller, Über die Kropfverdauung des Haushuhnes.** (II. vgl. vorst. Ref.) Das von der Oberfläche der Kropfschleimhaut gebildete Sekret ist gelblich, sehr zäh (fadenziehend), in der Regel sauer (Lackmus), enthält meist *Milchsäure*, keine freie HCl u. keine diastat. oder proteolyt. Fermente. Diese Feststellungen im Verein mit solchen über das Verh. von in den Kropf eingebrachtem Körnerfutter (Quellung) u. eingebrachtem W. u. Lsgg. von NaCl u. Traubenzucker (keine Resorption) lassen dem Kropf die Rolle eines Nahrungsreservoirs zuerkennen, in dem das Futter durch Quellung für die Verdauung vorbereitet wird, während gleichzeitige chem.-fermentative Prozesse (die Fermente stammen vom Futter) die spätere Tätigkeit des Drüsen- bezw. Muskelmagens erleichtern. (Fermentforschung 7. 254—69. Wien, Tierärztl. Hochsch.)

SPIEGEL.

**Carl Schwarz, Beiträge zur Physiologie der Verdauung.** IX. Mitteilung. **Erwin Jungherr, Das Flotzmauldrüsensekret beim Rind.** (VIII. vgl. vorst. Ref.) Flotzmaul heißt beim Rinde die in die Oberlippe übergehende Hautpartie zwischen den Nasenlöchern. Das klare, nicht fadenziehende Sekret der hier mündenden Drüsen, mehr oder weniger alkal., mit durchschnittlich 0,5357% Asche (darin Cl), 2,372% Eiweiß, ließ keine Kohlenhydrate, Fette oder Eiweiß spaltenden Fermente nachweisen. Die Aufgabe des Sekrets sieht Vf. darin, das Flotzmaul feucht u. kalt, damit empfindlich für Luftströmungen zu erhalten. (Fermentforschung 7. 270—81. Wien, Tierärztl. Hochsch.)

SPIEGEL.

**Carl Schwarz, Beiträge zur Physiologie der Verdauung.** X. Mitteilung. **Eduard Büchlmann, Über die Wirkung von Krystallose, Saccharin und Parasaccharin auf die Speicheldiastase.** (IX. vgl. vorst. Ref.) Mit allen 3 Verbb. war selbst bei hoher Konz. keine sichere Hemmung der diastat. Wrkg. von Mundspeichel festzustellen. Die vielfach angegebene u. auch vom Vf. bestätigte Hemmwrgk. in alkal. u. besonders sauren Lsgg. der genannten Stoffe, ist der Rk. allein zuzuschreiben. Speicheldiastase ist nur bei  $pH$  zwischen 6 u. 6,8 wirksam. Hält man durch Einschaltung von Phosphatgemisch die Saccharin- usw. Lsgg. innerhalb dieser  $[H]$ , so tritt keine Hemmung ein. (Fermentforschung 7. 282—300. Wien, Tierärztl. Hochsch.)

SPIEGEL.

**C. Schwarz, Beiträge zur Physiologie der Verdauung.** XI. Mitteilung. **Victor Zelinger, Über den Einfluß der Krystallose, des Saccharins und des Parasaccharins auf die Pepsin- und die Trypsinverdauung.** (X. vgl. vorst. Ref.) Eben- sowenig wie BÜCHELMANN bei der Speichelverdauung konnte Vf. bei der pept. u. trypt. Verdauung eine Beeinflussung durch die genannten Stoffe in so hohen Konz., als die Löslichkeit zuließ, feststellen. (Fermentforschung 7. 301—6. Wien, Tierärztl. Hochsch.)

SPIEGEL.

**Meyer Bodansky, Vergleichende Verdauungsstudien.** III. Weitere Beobachtungen über Verdauung bei Coelenteraten. (II. vgl. BODANSKY u. ROSE, Amer. Journ. Physiol. 62. 482; G. 1923. I. 363.) Bei Metridium marginatum wurden gefunden: *Trypsin*, *Rennin*, *Amylase*, *Maltase* u. *Lipase*; *Pepsin* nur sehr wenig; keine *Lactase* u. *Invertase*. Unfiltrierte Gastrovaskularfl. enthält *Trypsin* u. *Amylase*, geringe Mengen dieser Fermente finden sich auch extracellulär. Die Verdauungsenzyme von Metridium kommen hauptsächlich intracellulär vor. (Amer. Journ. Physiol. 67. 547—50. Woods Hole [Mass.], Marine Biol. Lab.)

WOLFF.

**Georg Waldbott, Über den Einfluß von Säuren, Alkalien und Natriumsalzen auf den respiratorischen Stoffwechsel des Menschen.** Einnahme mäßiger Mengen von Säuren, alkal. u. Natriumsalzen steigert deutlich den respirator. Stoffwechsel, u. zwar für den  $O_2$ -Verbrauch bei HCl u.  $H_2PO_4$  um 11,6%,  $NaHCO_3$  u. MgO um 7,26%, bei NaCl um 14,55%. Wahrscheinlich handelt es sich um eine direkte

Einw. der zugeführten Verb. auf das Protoplasma der Gewebszellen des Organismus. (Dtach. Arch. f. klin. Med. 143. 325—34. Heidelberg, Med. Klin.) WOLFF.

J. B. S. Haldane, V. B. Wigglesworth u. C. E. Woodrow, *Die Wirkung von Reaktionsänderungen auf den menschlichen anorganischen Stoffwechsel*. Forcierte Atmung führt zu einem starken Abfall der organ. Phosphate in Blut u. Harn, während Schlaf u. CO<sub>2</sub>-Atmung zu deren Anstieg führen. NaHCO<sub>3</sub>-Zufuhr ist ohne Wrkg., NH<sub>4</sub>Cl bewirkt einen deutlichen Abfall infolge Anstiegs der renalen Ausscheidung u. einen noch größeren Abfall des organ. Blut-P, weiter eine vermehrte Ausscheidung von W., Na u. K im Harn, gefolgt von verlängerter Retention. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 96. 1—14. Cambridge, Univ.) WOLFF.

J. B. S. Haldane, V. B. Wigglesworth u. C. E. Woodrow, *Die Wirkung von Reaktionsänderungen auf den menschlichen Kohlenhydrat- und Sauerstoffwechsel*. Forcierte Atmung oder NaHCO<sub>3</sub>-Zufuhr stört den Kohlenhydratstoffwechsel mit folgenden Erscheinungen: Acetonurie, niedriger respirator. Quotient (wenn meßbar), leicht erhöhter Blutzucker, Umwandlung des Blutzuckers in eine stärker als Glucose d-drehende Form, Hyperglykämie u. Glucosurie nach weniger als der halben, n. erträglichen Dosis. Inhalation von 6—7% CO<sub>2</sub> für 90 Min. hat keine ausgesprochene Wrkg. auf den Kohlenhydratstoffwechsel. NH<sub>4</sub>Cl-Zufuhr stört ebenfalls den Kohlenhydratstoffwechsel; Symptome: keine Acetonurie, n. respirator. Quotient, n. opt. Aktivität des Blutzuckers, aber Hyperglykämie u. Glucosurie wie oben; diese Symptome erscheinen spät in der Acidose u. überdauern sie. NaHCO<sub>3</sub> verursacht einen Anstieg des O<sub>2</sub>-Verbrauches, NH<sub>4</sub>Cl senkt ihn eher. (Proc. Royal Soc. London Serie B. 96. 15—28. Cambridge.) WOLFF.

K. Felix, *Über den Eiweißstoffwechsel*. Zusammenfassende Abhandlung über den Eiweißstoffwechsel. (Klin. Wchschr. 3. 385—89. Heidelberg.) FRANK.

Paul Schenk, *Untersuchungen über die Grundlagen des Stoffwechsels des Herzens*. I. Mitteilung. *Der Kohlenhydrathaushalt des Herzens*. Die Glykogenwerte von Hundeherzen sind nicht weit voneinander verschieden. Die Unterbrechung der fermentativen Vorgänge erfolgt durch sofortiges Übertragen der Herzen in sd. KOH, in eisk. A. oder in f. Luft. Die Summe der im Augenblick der Kältehemmung der fermentativen Vorgänge in der Muskulatur vorhandenen Zwischenkohlenhydrate (d. h. der Summe aller in A. I., auf der Ab- oder Aufbaureihe zwischen Glykogen u. Milchsäure liegenden, zu Traubenzucker oder einem Kohlenhydrat von ident. Reduktionskraft spaltbaren Kohlenhydrate vereinigt mit dem Traubenzucker selbst) steht in einem ziemlich beständigen Verhältnis zur Menge des vorhandenen Glykogens, u. zwar beträgt ihr Wert meist annähernd  $\frac{1}{8}$  der Gesamtkohlenhydrate. Der Milchsäuregehalt derart vorsichtig herausgenommener Organe ist äußerst gering, u. die gefundenen Mengen sind wahrscheinlich auch nur die Folge der Herausnahme u. Verarbeitung; es ist anzunehmen, daß es keinen Ruhemilchsäuregehalt des gesunden Warmblütermuskels gibt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 202. 315—28. Marburg, Univ.) WOLFF.

Paul Schenk, *Untersuchungen über die Grundlagen des Stoffwechsels des Herzens*. II. Mitteilung. *Der Phosphorsäurehaushalt des Herzens*. (I. vgl. vorst. Ref.) Der Gehalt des Herzens an Gesamtphosphorsäure ist erheblich größer als der des Skelettmuskels; er beträgt 0,72593—0,83427% der verarbeiteten Muskelsubstanz. Die Werte für die bei der Lactacidogenspaltung frei werdende Lactacidogenphosphorsäure sind gleichfalls im Herzen größer als im Muskel, anscheinend infolge der reichlicheren Ggw. ihrer Muttersubstanz, der als „Restphosphorsäuren“ zusammengefaßten Gesamtheit der organ. Nichtlactacidogenphosphorsäuren im Herzmuskel. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 202. 329—36. Marburg.) WOLFF.

Paul Schenk, *Untersuchungen über die Grundlagen des Stoffwechsels des Herzens*. III. Mitteilung. *Der Kohlenhydrat- und Phosphorsäurehaushalt des geschädigten*



traktionen unregelmäßig u. werden allmählich schwächer. Hyperton. Lsgg. wirken in hohen Konz. auf die innere Magenfläche hemmend, in mäßiger Konz. anregend. Die Wrkg. auf die äußere Magenfläche ist Hemmung. Hypoton. Lsgg. wirken innen wie außen anregend. W. verstärkt die Kontraktionen des Magens bei Einführung in das Mageninnere, bringt sie aber bei Einw. auf die äußere Oberfläche zum Stillstand. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 202. 365—70. Odessa, Univ.) WOLFF.

**Magane Iwai**, *Untersuchungen über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Coronargefäße und die Herztätigkeit.* (Vgl. IWAI u. SASSA, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 215; C. 1924. I. 213.) Die Coronargefäße von Katzen reagieren auf Änderungen der  $[H^+]$  ebenso wie andere Gefäße; Säuerung löst Erweiterung, Erhöhung der Alkaleszenz Verengung aus. Unabhängig von der Coronardurchströmung besteht für die Herztätigkeit ein Optimum bei der Rk. des Blutes ( $pH = 7,5$ ). Bei Durchströmung mit stark gepufferten Lsgg. treten Änderungen der Coronardurchströmung wie der Herztätigkeit deutlicher in Erscheinung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 202. 356—64. Berlin, Kaiser WILHELM-Inst. f. Arbeitsphysiol.) WOLFF.

**Peyton Rous, Philip D. Mc Master und Douglas R. Drury**, *Beobachtungen über einige Ursachen der Gallensteinbildung. I. Experimentelle Cholelithiasis in Abwesenheit von Stasis, Infektion und Gallenblaseneinflüssen.* (Vgl. ROUS, BROWN u. MC MASTER, Journ. Exp. Med. 37. 395; C. 1923. III. 404.) Gallensteine bilden sich häufig bei Gallenstielhunden unter sterilen Bedingungen ohne Stasis oder Gallenblaseneinfluß. Sie bestehen meist ganz aus  $CaCO_3$  u. *Ca-Bilirubin*at u. sind auffallend gleichmäßig. Sie sind nicht das Ergebnis von Gallenverlust, jedoch mögen vielleicht die Glasröhrchen teilweise mit die Ursache sein. (Journ. Exp. Med. 39. 77—96. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

**Peyton Rous, Douglas R. Drury und Philip D. Mc Master**, *Beobachtungen über einige Ursachen der Gallensteinbildung. II. Über einige spezielle Niederschlagskerne bei der experimentellen Cholelithiasis.* (I. vgl. vorst. Ref.) Sterile Lebergalle von Fistelhunden neigt deutlich zur Absetzung von  $CaCO_3$ . Nach Leber- oder Ductusverletzung sind reichliche organ. Trümmer in der Galle vorhanden, verursachen aber keinen Nd. außer bei stärkerer Ansammlung an der Röhrchenwand. Teile des Materials, aus denen die Gallenthrombi sich zusammensetzen, finden sich in der Galle nach entsprechender Leberschädigung, wirken aber nicht als Zentren der Steinbildung. Dagegen finden sich unter gleichen Bedingungen kleine Kerne, die die Zentren bilden; sie bestehen aus einem Gemisch von *Ca-Bilirubin*at u.  $CaCO_3$  mit einem organ. Gerüst. In n. Galle kommen sie nicht vor. In Blasen-galle aus menschlichen Gallenblasen fanden sich bei Ggw. zahlreicher Steine auch fast nur aus  $CaCO_3$  bestehende Gerüste, teils frei, teils mit einer Außenschicht von Cholesterin u. organ. Substanz. Die Entw. von Carbonatsteinen beruht in menschlicher wie Hundegalle nicht auf Veränderungen der Galle durch Mikroorganismen, nicht auf einem entzündlichen, Ca-reichen Exsudat, sondern eher auf einer Entzündung mit Hemmung der Motilität des Ductussystems unter Ansammlung organ. Trümmer. (Journ. Exp. Med. 39. 97—116.) WOLFF.

**W. Herbert Brown und John P. Mc Hutchison**, *Eine neue Technik in der Radiumtherapie.* Vff. finden, daß fortgeschrittenere radioaktive Zerfallsprodd., von denen die stärksten akt. Glieder schon abgetrennt sind, eine spezif. Heilwrkg. ausüben. (Nature 113. 274. Glasgow.) BECKER.

**Bruhns und Dittrich**, *Zur Frage des Übertritts des Arsens aus dem Blut in das Zentralnervensystem.* Im Gegensatz zu WEICHBRODT konnten Vff. nach intravenösen Salvarsaninjektionen im allgemeinen keinen Übertritt von As in den Liquor beobachten. Das Gehirn enthält kleine Mengen As. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 145. 363—64. Charlottenburg.) WOLFF.

**F. Felix Werner**, *Experimentelle Studien zur Klärung der Ca-Wirkung am isolierten Krötenherzen*. (Vgl. WIELAND, Biochem. Ztschr. 127. 94; C. 1922. I. 892.) Das isolierte Krötenherz ist außergewöhnlich empfindlich auf den Entzug von  $\text{NaHCO}_3$ . Das bisher bei 10fach  $\text{CaCl}_2$ -haltiger Ringerlsg. beschriebene Verb. erklärt sich somit. Der biolog. Beweis für die Behauptung, daß vermehrte Ca-Ionen, abgesehen von der Wichtigkeit des K : Ca-Quotienten, nur bei optimaler Rk. ihre Wrkg. entfalten, wird durch Prüfung des isolierten Krötenherzens mit Glykokoll-Na-Ringerlsg. erbracht; es wurden dann bei hohem Ca-Gehalt (bis 0,1%) die vom Frosch her bekannten Ca-Wrkgg. beobachtet. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 202. 70—72. Freiburg i. Br.) WOLFF.

**Felix Reach**, *Die Beeinflussung des Choledochus-Sphincter durch Magnesiumsulfat*. An Meerschweinchen in Urethannarkose zeigte sich, daß hochkonz.  $\text{MgSO}_4$ -Lsgg. eine lokale Wrkg. auf den Sphincter im Sinne einer Öffnung ausüben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 100. 379—84. Wien, Inst. f. allg. u. exp. Path.) WOLFF.

**Saburo Hara**, *Beiträge zur Pharmakologie der seltenen Erdmetalle. I. Über das Cerium*. Ce-Salze haben vornehmlich lokale adstringierende Wrkg. Eigentümlich ist, daß Eiweißlsgg. in mittleren Dosen gefällt werden, in hohen aber nicht. Die Zellschädigung ist daher nicht immer der Konz. direkt prop. — Die Ce-Salze agglutinieren Erythrocyten, hemmen die Saponinhämolysen, verengen die Blutgefäße, hemmen schwach Bakterienwachstum u. Hefegärung, plasmolysieren Algen. Subcutan bewirken sie Nekrose. — Resorption erfolgt langsam. Dann treten die allgemeinen Wrkgg. der Ce-Ionen auf: analog den Schwermetallen Abnahme der nervösen zentralen u. peripher. Erregbarkeit, der Erregbarkeit des Herz- u. Skelettmuskels. Die glatten Muskeln zeigen dagegen gesteigerten Tonus, vermehrte Peristaltik. — Vegetativ zeigt sich weiter Schwanken der Körpertemp., Appetitverlust, Durst, Abmagerung, Haarausfall. — Die Ce-Salze sind dem Al anzugliedern. Sie sind therapeut. als schwache Antiseptica u. als Hustensedativa, sowie gegen Erbrechen zentralen Ursprungs verwendbar. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 100. 217—53. 1923. Königsberg.) MÜLLER.

**Måns Arborelius und Yngve Zotterman**, *Über die Wirkung von Kalium und Uran am isolierten Kaninchenherzen*. Durch K-Mangel der Nährfl. zum diastol. Stillstand gebrachte Kaninchenherzen konnten wohl durch Zufuhr von KCl, aber nicht durch solche von  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  wieder zum Schlagen gebracht werden. Ringerlsgg., die anstatt KCl  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  enthielten, wirkten wie K-freie; Uran vermag also K nicht zu ersetzen. Gleichzeitige Zufuhr von K u. U verursacht keine Veränderung der Herzarbeit. (Skand. Arch. f. Physiol. 45. 12—16. Stockholm, Karolin. med.-chir. Inst.) WOLFF.

**H. Kersten**, *Amylnitritkrämpfe bei Kaninchen nach Funktionsstörung der Drüsen mit innerer Sekretion*. Die Krämpfe nach Amylnitrit treten um so eher ein, je größer die Dosis war, ferner später mit Älterwerden des Tieres, bei tragenden Tieren mit der Dauer der Trächtigkeit mehr u. mehr verzögert. Nach einseitiger Nebennierenexstirpation blieben die Krämpfe auch nach großen Dosen aus, das Verb. kastrierter Tiere war nicht eindeutig. (Monatsschr. f. Psychiatrie u. Neurol. 53. 263—84. 1923; Ber. ges. Physiol. 22. 477—78. 1924. Ref. TRAUTMANN.) SPIE.

**Helmuth Reinwein**, *Über das Verhalten des Tetramins im Stoffwechsel des Warmblüters*. (Vgl. ACKERMANN, HOLTZ u. REINWEIN, Ztschr. f. Biologie 79. 113; C. 1923. III. 1283.) Tetramethylammoniumhydroxyd wirkt curareartig, wird intravenös injiziert zu mindestens 61% unverändert im Harn des Warmblüters ausgeschieden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 100. 254—56. 1923. Würzburg.) MÜ.

**Hans Handovsky und Takeo Masaki**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die pharmakologische Wirkung des Tannins*. (Vgl. HANDOVSKY u. HEUBNER,

Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 123; C. 1923. III. 1189.) Bei Kaninchen- u. Gänseerythrocyten wird durch Tannin das Vol. vermehrt, u. zwar steigend mit wachsender Konz., unabhängig von der Ionenzus. des Mediums; die  $[H^+]$  der Lsg. dürfte dabei ohne Einw. sein. Ultramkr. sieht man in Ca-freiem Medium ab 0,0334% Tanninkonz. gelegentlich Inhomogenitäten, in Ca-haltigem regelmäßiger u. intensiver. Bei Abwesenheit von Ca tritt stets starke Zellagglutination ein, bei Ggw. von Ca nie. Ab 0,0334% tritt der Zeit wie der Konz. nach plötzlich eine totale Cytoptose auf, die vom Ionenmilieu stark abhängig ist. Ab 0,017% schwächt Tannin die Saponinhämolyse in vollkommenem Parallelismus zur Wrkg. auf die Cytoptose; beide Erscheinungen dürften auf einer Veränderung der Zelloberfläche beruhen.  $NaHCO_3$  hemmt die Tanninwrkg., wobei die Ggw. von Ca oder K gleichgültig ist.  $CaCl_2$  hemmt die Tanninwrkg.,  $KCl$  wirkt hier antagonist. Auch der  $O_2$ -Verbrauch der Zellen wird durch Tannin herabgesetzt, was ebenfalls für eine Verdichtung der Zelle irgendwelcher Art, wohl Herabsetzung des Dispersitätsgrades der Zelloberflächenkolloide mit an einzelnen Stellen lokalisierten Koagulationserscheinungen spricht. Am in situ künstlich durchströmten Froschherzen hemmen an sich unwirksame Tanninkonz. den Eintritt der Saponinwrkg. Auf die Beeinflussung der elektr. Erregbarkeit des Nervus Ischiadicus durch *Cocainchlorhydrat* entsprechende Wrkg. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 100. 257—72. Göttingen, Pharmakol. Inst.)

WOLFF.

Olga Tschernewa und Otto Riesser, *Über die Muskelwirkung des Camphers; nach Versuchen am isolierten Froschgastrocnemius*. Campher hebt am isolierten Froschmuskelpreparate die durch *Veratrin* oder *Acetylcholin* verursachte Kontraktur auf, wahrscheinlich durch Adsorptionsverdrängung von der receptiven Substanz des Muskels als Angriffspunkt. — Im Gegensatz zu den Befunden anderer Autoren am Herzen kann die durch *Amylalkohol*, *Chloralhydrat* oder *Paraldehyd* hervorgerufene Narkose (u. gleichzeitige Kontraktur) am Skelettmuskel durch Campher nicht aufgehoben werden. Auch vorangehende Camphereinw. konnte die nachfolgende Wrkg. eines Narcoticums nicht hemmen, ebensowenig gleichzeitige Anwendung. Hieraus ist auch auf die Richtigkeit der geltenden Anschauung vom Angriffspunkt der Herzwrg. an den nervösen App. zu schließen. — Am n. Muskel erfolgt auf Campherzusatz eine Zunahme der Zuckungshöhe, die bei geschädigtem Muskel leicht 100% betragen kann. Mit zunehmender Konz. tritt ganz charakterist. eine Erhöhung der Kontraktilität bei übermaximalen Reizen auf unter Verlängerung der Zuckungsdauer. Bei frequenter rhythm. Reizung tritt sehr leicht Superposition u. Treppe ein, bei kleineren Konz. leichtere Ermüdbarkeit. *Menthol* wirkt wie Campher, ist aber erheblich giftiger. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 346 bis 364. 1923. Greifswald, Univ.)

WOLFF.

Edgard Zunz, *Wirkung des Ergotamins auf die Pupille der Katze und des Hundes*. *Ergotaminatartrat*, subcutan oder intravenös, verursacht bei Katze u. Hund eine kräftige Mydriasis. Diese Wrkg. verstärkt die vorangehende lokale Einw. von *Cocain* u. *Atropin*. Die *Eserin*wrkg. wird durch Ergotamin nicht beeinflusst, aber abgekürzt. Auch bei nachfolgender *Cocain*- oder *Atropineinw.* wird die Ergotaminmydriasis verstärkt; *Eserin* kann die schon bestehende Ergotaminmydriasis nicht beeinflussen. — Diese Ergotaminmydriasis wird am Hunde nach einigen Stdn. von einer lange anhaltenden Miosis abgel.; Speichelfluß, Erbrechen, Defäkation. Ähnlich bei der Katze. (C. r. soc. de biologie 90. 379—81. Brüssel, Inst. de théor.)

WOLFF.

Charles W. Edmunds und Putnam C. Lloyd, *Die Bedeutung der Nebenwirkungen bei der Wirkung gewisser Alkaloide*. II. *Wirkung von Strychnin auf das Blutbild*. (Vgl. EDMUNDS, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 405; C. 1923. I. 1338.) Bei n. Hunden bringt Strychnin in Mengen, die eben Reflexerhöhungen

erkennen lassen, die gleichen Änderungen des Blutbildes hervor wie kleine Gaben von Adrenalin, bei nebennierenlosen fast entgegengesetzte. Morphin hebt die Wrkg. des Strychnins auf das Blutbild der n. Tiere auf. Es wird geschlossen, daß diese Wrkg. des Strychnins eine mittelbare, auf Vermehrung der Adrenalinausschwemmung aus den Nebennieren beruhende ist. (Journ. of laborat. and clin. med. 8. 563—68. 1923. Ann Arbor, Univ. of Michigan; Ber. ges. Physiol. 22. 478—79. 1924. Ref. ELLINGER.) SPIEGEL.

Cl. Gautier, *Coffeinglucosurie des Frosches*. Coffein ruft bei Injektion in den Rückenlymphsack von Esculenten eine deutliche Glucosurie hervor, deren Grad von der Dose wie dem Glykogenvorrat des Tieres abzuhängen scheint. Die Glucosurie dauert nicht länger als 24 Stdn. (C. r. soc. de biologie 90. 229—30. Lyon.) Wf.

A. Juliet, *Zur Mitteilung von Chevalier und Mercier über die pharmakodynamische Wirkung des Insekten tötenden Prinzips der Pyrethrumblätter*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 294; C. 1923. III. 1114.) Zweifel an der Richtigkeit der Befunde der genannten Autoren. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 533—35. 1923. Montpellier, Fak. d. Pharmaz.) WOLFF.

E. Vahlen, *Über Metabolin und innere Sekretion des Pankreas*. (Vgl. S. 1229.) Metabolin aus Pankreas oder Hefe ist in W. n. l., in Alkalien l., kochbeständig. Neutrale Lsgg. steigern die Zuckerverz. bei der alkoh. Gärung, im Tierkörper nach Pankreasextirpation 24 Stdn. lang. — „Irreversibles“ Metabolin, das beständig ist, wirkt auch per os, besser per rectum beim Kaninchen gegen die Suprarenin-glykose. (Irrebolin von GEHE.) — Insulin hemmt nach Ansicht des Vf. die Zuckerenstehung in der Leber, Irrebolin steigert die Verbrennung des Zuckers. Beide zusammen entfalten die volle Funktion des Pankreas. (Münch. med. Wchschr. 71. 101—2. Halle a. S.) MÜLLER.

Leo Pollak, *Über Insulinbehandlung*. Außer Rückgang der Acetonkörperentstehung u. Besserung der Zuckerverbrennung ist beim Diabetiker nach Insulin die Retention von W. u. N. bedeutungsvoll. Absol. Indicationen für Insulinbehandlung sind das Koma, Operationen u. progressive Zunahme der Zucker- u. Acetonausscheidung. Relative Indikationen sind Fälle, die nur bei starker Beschränkung von Cal- u. Eiweißzufuhr Rückgang von Zucker u. Aceton aufweisen. (Wien. klin. Wchschr. 37. 55—60. Wien.) MÜLLER.

G. A. Harrison, *Insulin in alkoholischer Lösung per os*. Eine mehr als doppelte Dosis, verglichen mit der subcutan wirksamen, kann in alkoh. Lsg. beim Diabetiker wirken. Doch kann bei Achlorhydrie, die etwa 4% der n. Menschen haben, wenn also das Pepsin des Magens nicht wirkt, leicht Überdosierung eintreten (vgl. WINTER, Journ. of Physiol. 58. 13). (Brit. Medical Journal 1923. II. 1204—5. Kings College, London.) MÜLLER.

Marius Lauritzen, *Diabetes gravis Behandlung mit Diät + Insulin*. „Insulin-Leo“ von KROGH u. *Diasulin* von GAD-ANDRESEN fl. oder in Tablettenform bei kohlenhydrat- u. eiweißarmer Kost verwendet, brachten bei schweren Diabetikern unter Zuhilfenahme von Kohlenhydrat Besserung. Dauernde Kontrolle des Blutzuckers ist unbedingt erforderlich. — Gegenmittel gegen zu hohe Insulindose: 0,5—1,0 ccm *Adrenalin*  $\frac{1}{1000}$  subcutan. Man kann mit Insulin schwere in leichtere Fälle verwandeln. (Therapie d. Gegenwart 64. 404—10. 1923. Kopenhagen.) MÜLLER.

B. v. Issekutz, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Wirkung und Verteilung des Salicylamids*. Bei Fröschen nimmt die Tiefe der Narkose durch Salicylamid mit Erhöhung der Temp. (auf 30°) ab, mit Sinken der Temp. (auf 0°) dagegen zu. Diese Änderung der narkot. Wirkungsstärke wird nicht durch eine Änderung des Teilungskoeffizienten Gehirn : Blut verursacht. Die Abkühlung erhöht die Empfindlichkeit des Zentralnervensystems so, daß eine tiefe Narkose schon durch eine geringere Konz. des Salicylamids im Gehirn hervorgerufen wird. Die Teilungs-

koeffizienten Gehirn : W. u. Lipoid : W. sind bei 39—40° immer bedeutend größer als bei 0—8°. Dagegen beeinflußt der Wechsel der Temp. den Teilungskoeffizienten Öl : W. entgegengesetzt; er nimmt mit Abkühlung zu. Die Wirkungsstärke des Salicylamids auf das isolierte Froschherz u. die aufgenommenen Giftmengen sind von den Konz. in weiten Grenzen unabhängig. Die Wrkg. ist wenig reversibel. Bei der Erwärmung nehmen die Amplituden trotz unveränderten Giftgehaltes der Herzen zu. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 202. 371—82. Szegedin, FRANZ-JOSEPH-UNIV.) WOLFF.

Ulrich Gehse, *Über den Wert des Kaliumsulfat- und Carbonsäuresatzes bei der Oberflächenanästhesie mit Novocain und Cocain.*  $K_2SO_4$  zeigte sich bei der Oberflächenanästhesie vollkommen unwirksam, dagegen entfaltet Carbonsäure bei der Kombination mit Cocain u. Novocain einen potenzierenden Synergismus. Die Wrkg. wurde um das 8fache verstärkt. (Dtsch. med. Wechr. 50. 200—1. Halle, Univ.) FRANK.

Lamprecht, *Die Behandlung gewisser Dermatosen mit Andriol-Wismut und Uransalben.* Mit Andriolwismut u. Andrioluransalben (Herst. Dr. TRUTTWIN, Berlin W 30, Goltzstr. 23) konnten verschiedene Hautkrankheiten mit Erfolg behandelt werden, z. B. Hauttuberkulosen, während andere, wie Psoriasis, nicht beeinflußt wurden. Die Wrkg. beruht nach SCHERBEE darauf, daß die Salbe vor allem durch Verätzung der oberflächlichen Hautschichten eine schälende Wrkg. erzeugt u. daneben doch auch eine gewisse resorbierende Wrkg. in der Tiefe des Gewebes bedingt. Die Uransalbe wirkt im allgemeinen intensiver. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 145. 224—29. Wien.) WOLFF.

Josef Schumacher, *Worauf beruht die spezifisch spirilloide Wirkung des Salvarsans?* Die Spirochaeta pallida ist ein nucleinsäurefreier u. damit ein sehr O-armer Parasit, während die Körperzelle als sehr O-reich zu gelten hat. Die pharmakolog. Wrkg. der Arsenikalien kommt so zustande, daß das As hemmend auf Oxydationen u. oxydative Synthesen einwirkt u. bei einer gewissen Konz. im Blut die O-armen Spirochäten dieser Wrkg. bereits zu einer Zeit erliegen, wenn die O-reicheren Körperzellen noch lange nicht im gleichen Maße dadurch geschädigt werden sind. Hieraus ergibt sich die spezif. Wrkg. des As; sie ist also nicht Folge einer verschiedenen chem. Affinität, sondern pharmakolog. Natur. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 145. 364—66. Berlin.) WOLFF.

Hofstadt, *Über Quecksilberausscheidung im Harn.* Von einer organ., aliphat. Hg-Verb. in neutraler, wss. Lsg. (BAYER — keine näheren Angaben) wurden von Menschen in den ersten 48 Stdn. nach Injektion  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  der einverleibten Menge ausgeschieden, u. zwar nach intravenöser Zufuhr etwas mehr als nach intramuskulärer. Die Hauptmenge wurde in den ersten 6 Stdn. ausgeschieden. Das Auftreten eines tox. Exanthems ist auf die Ausscheidung ohne Einfluß. Bei unl. Präparaten, wie Hg-Salicylat u. Mercinol, findet man die größte ausgeschiedene Menge nicht am 1. Tage, sondern in langsamem Anstieg; bei Hg-Salicylat in 3 Tagen etwa  $\frac{1}{2}$  der injizierten Menge, bei Mercinol in 48 Stdn.  $\frac{1}{4}$  dieser ausgeschieden mit Höhepunkt am 2. Tage. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 145. 378—83. München.) WF.

Eugen Klopfer, *Zur Behandlung der Lues mit Sulfoxylsalvarsan 2203.* Dieses Mittel ermöglicht die Etappenbehandlung der Lues in hohem Maße. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 145. 383—84. Viborg [Finnland].) WOLFF.

J. K. Mayr, *Die Salvarsanausscheidung im Urin bei Mischspritzen.* Die As-Ausscheidung ist durch gleichzeitige Gaben von Hg verzögert, u. zwar ebenso bei Mischspritzen wie bei gleichzeitigen, aber nicht gemischten Salvarsan- u. Hg-Gaben. Ein Zusammenhang mit dem Hg-Gehalt der einzelnen Verbb. besteht nicht. Wahrscheinlich tritt durch die gleichzeitige Ausscheidung des Hg eine Überlastung der Niere ein, die sich erst allmählich wieder ausgleicht. Die Verzögerung scheint

nur bezgl. der Größe der einzelnen Salvarsanmengen vorhanden zu sein, die in den Std. nach der Injektion zur Ausscheidung gelangen. Die ganze Salvarsanmenge wird dagegen in der gleichen Zeit ausgeschieden wie bei der reinen Salvarsaneinspritzung. Die Verzögerung ist also nur eine bedingte, nur für die Mengen der Zeiteinheit zutreffende; die gesamte Salvarsanmenge gelangt in der üblichen Zeit zur Ausscheidung. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 145. 366—68. München.) WOLFF.

**Stühmer, Die Verwendung quecksilberhaltiger Farbstoffverbindungen in der Therapie der Syphilis.** Fluorescin-Hg („Tachysan S“ von FAHLBERG, LIST u. Co.; vgl. HAIN u. KOSTENBADER, Ztschr. f. Chemotherapie u. verw. Geb. Teil I. Orig. 2. 71) bewirkt bei Syphilitiskaninchen schnelles Welken der Schanker; dabei aber dauernd reichlich Spirochäten. Ähnliche Erfahrungen mit einer Pellidol-Hg-Verb. („Tachysan P“), also klin. Heilung. Ähnliche Erfahrungen auch am Menschen. Arch. f. Dermat. u. Syphilis 145. 368—77. Freiburg i. B.) WOLFF.

**W. Schemensky, Untersuchungen über die Herz- und Gefäßwirkungen kleiner Digitoxingaben bei intravenöser Injektion.** (Vgl. JOSEPH, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 81; C. 1913. II. 1316.) Nach Verss. an Kaninchen, Katzen u. Hunden liegt die unterste wirksame Dose des intravenös gegebenen Digitoxins bei ca.  $\frac{1}{24}$  der letalen; die angewandten schwankten zwischen  $\frac{1}{24}$  u.  $\frac{1}{2}$  der letalen. Auch diese weit unter den tox. liegenden Gaben wirken außer auf das Herz auf die Gefäße; die Gefäßwirkg. überdauert zumeist die Herzwirkg. u. ist eine zweifache: erweiternd u. verengernd; die anfängliche erweiternde ist im allgemeinen die flüchtigere, die verengernde die länger anhaltende. Die Verengung ist an den Darm- u. Nierengefäßen im allgemeinen am deutlichsten ausgesprochen; doch hält die Erweiterung an den Nierengefäßen meist bedeutend länger an als am Darm. Die tox. Dosen,  $> 1,2$  mg, wirken an beiden Gefäßgebieten mehr im Sinne der Verengung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 100. 367—78. Heidelberg, Univ.) WF.

**Buschke und Langer, Schleimhautveränderungen bei Ratten durch Teereinwirkung.** Buschke und Peiser, *Schleimhaut- und Knochenveränderungen bei Ratten durch Thalliumeinwirkung.* Gasteer, rektal eingespritzt, ist auf die Mastdarmschleimhaut von Ratten ohne Einw., während sich an der Vormagenschleimhaut schwere hornartige Auflagerungen u. papilläre Veränderungen finden. Ähnliche, teils noch schwerere Befunde nach Thalliumfütterung. Zu den früher beschriebenen Erscheinungen nach TI kommen auch noch schwere Veränderungen am Skelettsystem. Die erzeugte Epithelwucherung bietet vielleicht einen Anhaltspunkt dafür, daß möglicherweise für die Carcinomentw. das vegetative u. endokrine System eine Rolle spielt. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 145. 192—197. Berlin.) WOLFF.

**Alfred Perutz, Beiträge zur experimentellen Pharmakologie des männlichen Genitales.** — Über die Wirkung des Monobromcamphers. Am überlebenden Rattensamenstrang hat Monobromcampher als 1%<sub>00</sub>ig. Emulsion in W. ebenso wie am Dünndarm eine leichte Anregung der Rhythmik zur Folge; größere Dosen lähmen. Der Angriffspunkt ist ebenso wie beim Santalöl nicht die Muskelzelle selbst, sondern dieser liegt im autonomen Ganglienzellensystem, wie aus dem Antagonismus der Wrkg. von Sympathicus- u. Parasympathicusgiften zu schließen ist. Die Wrkg. des Monobromcamphers dürfte schwächer sein als die des Santalöls. Im Gegensatz zum nicht bromierten Campher entfaltet diese Verb. eine zentral lähmende Wrkg. Der Monobromcampher ist somit ein Lähmungsmittel für das männliche Genitale. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 145. 385—88. Wien.) WOLFF.

**J. Brinkmann, Die Hexal-(Neohexal-) Wirkung bei Infektionskrankheiten.** Hexal (Neohexal) blieb bei ausgebildeten Infektionskrankheiten ohne Einfluß auf deren klin. Verlauf. Dagegen leistet es wertvolle Dienste in der Prophylaxe von Infek-

tionskrankheiten selbst u. ihrer Nacherkrankungen sowie bei örtlichen Anwendungen. (Münch. med. Wechschr. 71. 298—300. Jena, Univ.) FRANK.

Kanematsu Sngiura und Stanley B. Benedict, *Der Einfluß anorganischer Salse auf das Wachstum der Geschwülste bei weißen Ratten*. Auf Entw. u. Wachstum des Flexner-Joblingeschen Rattencarcinoms wirkten bei Zufuhr per os hemmend  $\text{CuSO}_4$  (am intensivsten, anscheinend auch immunisierend),  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , leicht beschleunigend  $\text{MgCO}_3$  u.  $\text{MgCl}_2$ .  $\text{Te-Nitrat}$  u.  $\text{SeO}_2$  wirkten auf die Ratten ausgesprochen giftig, ohne aber das Wachstum der Geschwulst zu beeinflussen. (Journ. of cancer research 7. 324—69. 1923. New York, Mem. Hosp.; ROOSEVELT Hosp.; Ber. ges. Physiol. 22. 375. 1924. Ref. JOANNOVIĆ.) SPIEGEL.

Aufrecht, *Zwei Fälle von Leuchtgasvergiftung*. Bei dem einen wurden bisher nicht beschriebene Schreikrämpfe während der Bewußtlosigkeit beobachtet, bei dem anderen konnte Vf. an sich selbst Störungen der Motilität als Vorläufer der Bewußtseinstrübung feststellen. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 143. 273—75. Magdeburg.) WOLFF.

P. A. Hoefler und Ernst Herzfeld, *Versuche über den Einfluß der Protein-körpertherapie auf Vergiftungen*. Bei weißen Mäusen ergab Vorbehandlung mit Caseosan keine günstige Beeinflussung von Vergiftungen mit *Strychnin*, *Morphin*, *Veratrin*. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 380—83. 1923. Berlin, Univ.) WF.

K. Knré, T. Shinosaki, M. Sato und T. Nagano, *Kleinhirn und Alkoholvergiftung*. (Vgl. KURÉ, SHINOSAKI, KISHIMOTO, FUJITA u. SATO, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 370; C. 1923. III. 321.) Aus den Unters. an Hunden geht hervor, daß die tonusregulierende Funktion des Kleinhirns durch Alkoholvergiftung aufgehoben wird. Hiermit hängt der taumelnde Gang des Betrunkenen zusammen; hinzu kommt noch die Lähmung der motor. Tonuszentren im Mittelhirn als Ursache der starken Tonusherabsetzung der Körpermuskulatur. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 38. 326—36. 1923. Fukuoka, Univ.) WOLFF.

Hans Hummel, *Über die Wirkung der H-Ionenkonzentration auf die Guanidinvergiftung des isolierten Frostmuskels*. Jede Entfernung vom Neutralpunkt durch Gelatinerzusatz in der Guanidin-Ringerlsg. übt während des Vers. eine giftigkeitsteigernde Wrkg., jede Näherung an den Neutralpunkt einen entgiftenden Einfluß in bezug auf die Erregbarkeitsdauer des von ihr umspülten Muskelpräparates aus. (Klin. Wechschr. 3. 407—8. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

Ernest C. Dickson und Eshref Shevky, *Botulismus. Studien über die Art, in welcher das Toxin von Clostridium botulinum auf den Organismus wirkt*. II. *Die Wirkung auf das willkürliche Nervensystem*. (I. vgl. Journ. Exp. Med. 37. 711.) Es konnte nicht bestimmt werden, ob die Schädigung an der anatom. Nervenendigung angreift oder an der myoneuralen Bindung, jedenfalls handelt es sich nicht um eine organ. Zerstörung des Gewebes. Die sensor. Fasern der peripheren Nerven bleiben unbeeinflusst, ebenso die Muskelzellen der glatten wie der gestreiften Muskulatur. Die Störungen an dem willkürlichen u. unwillkürlichen Nervensystem erklären vollständig die charakterist. Anzeichen u. Symptome der Botulinusvergiftung. (Journ. Exp. Med. 38. 327—45. 1923. San Francisco, STANFORD-UNIV.) WOLFF.

Carl Stuhl, *Ist Krysolgan ein Capillargift? Krysolgan ist ein Capillargift, es kann Lungen- u. uterine Blutungen verursachen*. Es bildet für viele Fälle ein wichtiges therapeut. Mittel, sollte aber nur langsam u. in kleinen Dosen gegeben werden. (Dtsch. med. Wechschr. 50. 207—8. Gießen.) FRANK.

Hermann Wieland und Y. Saito, *Die Gefahr der resorptiven Vergiftung bei örtlicher Betäubung von Schleimhäuten*. Verss. mit *Alypin*, *Cocain* u. *Novocain*. Innerhalb 3 Stdn. wurden aus der Blase (Kaninchen) resorbiert in % der eingeführten Menge: *Alypin* = 62,8%, *Cocain* = 45,4%, *Novocain* = 15,3%. Da

Alypin an sich giftiger ist als Cocain u. in höherer Konz. angewendet wird, ist es keineswegs als minder giftiges Ersatzmittel für Cocain zu betrachten. Die Resorption der Lokalanästhetica wird bei alkal. Rk. gefördert, bei saurer zurückgedrängt. Novocain dürfte demnach in schwach alkal. Lsg. für die örtliche Betäubung von Schleimhäuten nutzbar zu machen sein. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 227—28. Königsberg, Univ.)

FRANK.

Anton Mutschlechner, *Seltene Vergiftungen*. Tabes-ähnliche Krankheitserscheinungen wurden hervorgerufen durch Verwendung CS<sub>2</sub>-haltiger Modelliermasse (Plastiline). *Morphium* verursachte ein an Pruritus erinnerndes heftiges u. anhaltendes Jucken, das nach Aussetzen des Mittels verschwand. Nach Gebrauch einer J-haltigen Kropfsalbe entstand Ausschlag am ganzen Körper, der sich als Jodpempfigus erwies. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 210. Sand-Taufers.)

FRANK.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

E. Laqueur, *Über die Einheiten von Insulin*. Die Standardisierung des *Insulins* ist äußerst schwierig. Die Stärke der Präparate der verschiedenen Fabriken aus Amerika, England, Schweiz, Holland ist teils gleich, teils verschieden. — Die Präparate schwächen sich in nicht voraussehendem Grade mehr oder weniger beim Lagern ab. — Die physiolog. „Einheit“ ist von der „klinischen“ verschieden. Das holländ. Insulin hat eine 4mal höhere Einheit als Grundlage als „Iletin“. (Pharm. Weekblad 61. 107—13. Amsterdam.)

MÜLLER.

Erik Matteo Prochet Widmark, *Beobachtungen über die Löslichkeit von Insulin*. Insulin ist unl. oder nur swl. in CCl<sub>4</sub>, Äthylacetat, A., Isobutylalkohol, Amylalkohol, Chlf., Aceton, PAe., Ä., Bzn., Xylol u. Pyridin; dagegen ll. in CH<sub>3</sub>OH, Eg., Phenol u. Formamid, ferner in reinem, salzfreiem W. Das Verh. des *Insulins* spricht mehr dafür, daß es eine Albumose als daß es ein Globulin ist. (Biochemical Journ. 17. 668—70. 1923. Lund [Schweden], Inst. f. Mediz. Chem.) ARON.

H. Mentzel, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften*. *Dilurmin*, verd. HCOOH in 7 Stärken (A—G) in Ampullen zu 1 cem, subcutanes Schwellenreizmittel. — *Glekün*, innerliches Schnupfenmittel. — *Glykylolpaste*, Al-Mg-Silicatglycerinpaste zu Dauerheißumschlägen. — *Leukosalyl*, *Leukotropin*, phenylcinchoninsäures (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub> u. Attritin, intravenöses Salicylpräparat. — *Omalkanwasser*, wss. Lsg. von KHCO<sub>3</sub>, Ca- u. Mg-Salzen, mit CO<sub>2</sub> übersätt., Diureticum.

*Ackerlon* gegen Ratten u. Mäuse, nach KRAFFT Meerzwiebeln u. Getreidespreu ohne Ba. — *Brachylaena elliptica*, die Blätter dieser Composite wirken bei Diabetes. — *Bronchioltabletten Wef*, Sacchar., Lakritz, Ol. Menth. pip. u. Menthol. — *Busteps Benediktentee*, nach KRAFFT Herba Card. bened. — *Debuco-Sommersprossencreme*, nach KRAFFT parfümierte Mischung von Vaseline, Lanolin u. ZnO, ohne Hg u. Bi. — *Dittmars Dinol-Rattentod*, nach KRAFFT 92% SiF<sub>6</sub>Na<sub>2</sub> u. Getreidemehl. — *Fluorpräparat* der Fluorwerke, Dresden 16, nach KRAFFT 25% SiF<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>, 35% CaCO<sub>3</sub> u. Nadelholzmehl. — *Galkola*, Wurm-pulver für Rinder, Nr. 1 nach KRAFFT Rainfarnkrautpulver, Nr. 2 techn. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, das mit NaCl, Fe, Ca u. Mg verunreinigt war. — *Heftalin*, nach KRAFFT Kollodium, etwas Ricinusöl u. Spuren Arnikatinktur. — *Meiners indisches Wurm-mittel*. Nr. 1 nach KRAFFT möglicherweise Rad. Spigeliae, Nr. 2 Folia Sennae pulv. — *Rabox in der Tube*, Ratten- u. Mäusegift, nach KRAFFT nach Fenchel riechende Paste mit 66,3% BaCO<sub>3</sub> u. Fett. — *Rheumaform-tabletten*, je 0,25 g Pyrosalin u. Phenylcinchoninsäure. — *Rheumaspörol*, 65 Ä., 2 Tinct. Jodi, 1 Ol. Amygd., 17 Ol. Pini silv. sibir., 2 Ol. Lavand., 2 Ol. Lini, 10 A., 11 Bzn. — *Santoperonin*, das holländ. Byks-Institut voor pharmaco-therap. Onderzoek. fand Fluoran, Phthalsäure u. 36% Cu. — *Soldans Händeschutz*, nach KRAFFT gelbes Vaseline, ZnO u. Dermatol. — *Universal-Frauentropfen Promens*

*extrastark*, nach KRAFFT Destillat aus Blättern, Blüten, Früchten u. Rinde von Citronelle, Absinth., Mentha pip., Caryophyll u. dgl. (Pharm. Zentralhalle 65. 119. 134—35.)

DIETZ.

—, *Neue Heilmittel. Agobilin* (GEHE), Tabletten mit 0,038 g Sr-Cholat, 0,032 g Sr-Salicylat, 0,01 g Phenolphthaleindiacet. — *Campher-Gelatinetten* u. *Campher-Papaverin-Gelatinetten* (KNOLL), elast. Tabletten mit 0,1 g Campher bezw. 0,1 g Campher u. 0,04 g Papaverin. pur. — *Escalin*, feinst gepulvertes Al in Tabletten zu 2,5 g (innerlich) u. in Suppositorien. — *P Y T* ist Yohimbin mit Papaverin an Weinsäure gebunden, gelbliches Pulver mit 39% Papaverin u. 43% Yohimbin, ll. in W., swl. in A., Ä., Bzl. u. Chlf., als *Dynatin* im Handel (C. 1924. I. 1562). — *M Y T*, Methylhydrastimid-Yohimbintartrat. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 64. 91—92.) DI.

H. Reck, *Strychnin. nitricum brucinhalting*. Das Handelsprod. dieser Bezeichnung enthält bisweilen mehr als 50% Brucin. Gefunden wurden 20,85—64,77, im Mittel 40,26% Brucin. Zur Trennung von Strychnin u. Brucin wurde das von GORDIN verbesserte Kellersche Verf. angewendet. 0,2 g löst man in 15 ccm  $H_2SO_4$  von 3% u. versetzt mit 3 ccm eines k. Gemisches von gleichen Teilen  $HNO_3$  (1,42) u. W.; Brucin wird zerstört, seine Oxydationsprod. gehen nach Alkalisieren mit Überschuß NaOH nicht in Chlf. über. Man schüttelt 3-mal mit 20, 10 u. 10 ccm Chlf. aus, dampft dieses ab u. trocknet das Strychnin bei 110°. (Pharm. Ztg. 69. 240. Leipzig, DIETZ & RICHTER-GEHR. LODDE A.-G.)

DIETZ.

K. v. Neergaard, *Bestimmung des molekular gelösten Silbers und seines Ionisationsgrades in Gegenwart von kolloidem Silber bei einigen therapeutischen Silberpräparaten mit Angabe einer potentiometrischen Methode*. Ähnlich der elektr. Best. der  $p_H$  wurde das ionisierte u. kolloidal gel. Ag durch potentiometr. Titration bestimmt:

0,005-n. Ag-Gehalt	Echt gel. %	Kolloidales Ag %	Ag-Ionen ungel. %	Komplexes Ag %
AgNO <sub>3</sub> . . . . .	100	—	95	—
Albargin . . . . .	97	3	66	—
Protargol . . . . .	65	35	43	—
Syrgol . . . . .	43	57	18	—
Hegonon . . . . .	30	70	28	—
Choleval . . . . .	4	96	25	—
Elektargol . . . . .	—	100	—	—
Collargol . . . . .	—	100	—	—
Argentamin . . . . .	100	—	—	100
Septacrol . . . . .	95	5	—	—
Neosilbersalvarsan . . . . .	—	100	—	100
Silbersalvarsan . . . . .	—	100	—	100

(Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 100. 162—89. 1923. Basel.)

MÜLLER.

Sellmayr, *Über ein neues Teerpräparat*. Das „Hellsche gereinigte Teerpräparat“ (HELL & Co., Troppau) soll leicht resorbierbar sein, ohne tox. zu wirken; es wird aus Nadelholz durch Dest. unter stark vermindertem Druck nach entsprechender Vorbehandlung des Teers dargestellt. Die pharmakol. wirksamen Hauptbestandteile sollen dabei erhalten bleiben, während Farbe u. Geruch sehr weitgehend beseitigt werden. Die dunkelgelbliche bis bräunliche, sirupartige Fl. riecht aromatisch, verflüchtigt sich rasch, ist in alkal. Fl. leicht emulgierbar, mischt sich gut mit äth. Ölen u. Fetten u. kann aus Wäsche schon mit Seife leicht entfernt werden. Bisher günstige Erfolge. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 145. 234—36. München.) WOLFF.

A. Lenz, *Über die Beseitigung tierischer Hautparasiten mit Schwefeldioxyd*. Bei Verlausung u. Krätze ergaben sich gute Erfolge. Wahrscheinlich wirkt das SO<sub>2</sub>-Gas auf den Atmungsapp. der Krätzemilbe erstickend u. verätzend; außerdem

werden sich im Krätzogang geringe Mengen von  $\text{SO}_2$  niederschlagen u. als fl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die äußere Hülle der Milbe n. des Eies angreifen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 145. 220—24. München.)  
WOLFF.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., Verbindung von Hefe mit Tannin. (Schwz. P. 100317 vom 29/11. 1921, ausg. 16/7. 1923. D. Prior. 3/1. 1921. — C. 1923. IV. 784.)  
SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Jühling & Co., Coburg, Metalllegierung für zahnärztliche Zwecke, dad. gek., daß sie aus 80—95 Tln. Ag u. 20—5 Tln. Sn besteht. — Die Zus. der Legierung liegt innerhalb des homogenen Gebietes, es treten deshalb keine galvan. Zerstörungen ein. (D. R. P. 391318 Kl. 30h vom 3/10. 1922, ausg. 1/3. 1924.)  
KÜHLING.

## G. Analyse. Laboratorium.

Theodor Grethe, Paul Bunge. BUNGE, geboren 1839 in Dresden, ist der Erfinder der kurzarmigen Wage u. der als „Mikrowage“ zur Bedeutung gelangten empfindlichen Probierwage. BUNGE hat auch die automat. Kontrollmaschinen für Münzen usw. konstruiert. Er hat zum ersten Male Formeln über Statik u. Dynamik der Wage mitgeteilt. (Chem.-Ztg. 48. 97.)  
JUNG.

L. Dede, Wer ist der Erfinder der Mikrowage? Das Verdienst der Erfindung der Mikrowage gebührt allein dem Erfinder der kurzarmigen Wage überhaupt, PAUL BUNGE. In einer Beschreibung aus dem Jahre 1880 ist eine Probierwage abgebildet, die in allen wesentlichen Teilen mit der Mikrowage KUHLMANNs übereinstimmt. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 166. Bad Nauheim.)  
JUNG.

Hans Kreis, Laboratoriumsuhrgläser aus Porzellan. (Arch. der Pharm. 261. 239. 1923. — C. 1924. I. 363.)  
DIETZE.

A. Hefter, Abgeänderte Hempelpipette. Die Vierkugelpipette (Lieferant Dr. CARL GOERCKI, Dortmund) besitzt eine besondere Einfüllöffnung. (Chem.-Ztg. 48. 142.)  
JUNG.

Paul H. Prausnitz, Die Verwendung von Filterplatten aus gesintertem Glas. Vf. erörtert die Verwendung der Filterplatten aus gesintertem Glas in der analyt., präparativen u. Elektrochemie. (Chem.-Ztg. 48. 109—10. Jena.)  
JUNG.

H. N. Ridyard, Ein Dichtungsmittel für Metall gegen Glas. Ein mit Chromschwefelsäure u. A. gereinigtes Glasrohr wird an einem Ende mit einer Platinierungsflüssigkeit (1 g Platinchlorid, in geringster Menge absol. A. gel., wird mit 5 ccm Lavendelöl geschüttelt) sorgfältig platiniert u. darauf mit einer dünnen Schicht von geschmolzenem Pb überzogen. Ein guter Überzug ist vollkommen glänzend, sehr dünn u. schwer vom Glase abzutrennen. Das so vorbereitete Glasrohr kann in ein gut passendes Metallrohr (verzinntes Messing) eingelötet werden, wobei man prakt. käufliches „Fluxite“ verwendet. Dieses ist in A. vollkommen l. u. kann so aus dem Innern der Dichtungsstelle leicht ausgewaschen werden. Die Dichtung hält ein Vakuum von  $10^{-4}$  mm für mehrere Tage, eines von  $10^{-6}$  mm für kürzere Zeit. Sie ist für Quarz ebenso brauchbar wie für Weich- oder Hartglas. Auch glasiertes Porzellan dürfte zu verwenden sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 287—90. London.)  
MUGDAN.

E. A., Neues, einfaches Viscosimeter. Vf. teilt die Beschreibung eines Viscosimeters (Automotive Industries 1923) mit, das darauf beruht, daß die Zeit gemessen wird, in der eine Kugel sich aus einer halbkugeligen Fläche löst. (Auto-Technik 13. 20.)  
JUNG.

W. Schütz, Methode zum Nachweis schwacher Absorptionslinien. (Vgl. GROTRIAN, Ztschr. f. Physik 12. 218; C. 1923. I. 867.) Vf. gibt eine Methode zum Nachweis

der Existenz von Absorptionslinien an, bei der die für die Emissionslinien günstigen Bedingungen der Beobachtung heller Linien auf dunklem Untergrund benutzt werden. Die Methode beruht auf der Drehung der Polarisationssebene des Lichtes in unmittelbarer Umgebung von Absorptionslinien. Ausdehnung der Expositionszeiten u. starke longitudinale Magnetfelder ermöglichen die geringe Absorption in Metalldämpfen niederer DD. in verstärktem Maße photograph. nachzuweisen. (Physikal. Ztschr. 24. 459–60. 1923. Frankfurt a. M.) K. WOLF.

Franklin W. Marsh, *Indicatorreaktion als Fehlerquelle bei  $p_H$ -Bestimmungen*. Änderung der Rk. bei in Glasflaschen verwahrten Indicatorlsgg., vermutlich durch Lsg. von Alkali aus dem Glase, kann Fehler verursachen. Es werden Verff. angegeben, um die Rk. der Indicatorlsg. zu kontrollieren, wenn kein elektrometr. App. zur Verfügung steht. Für gut gepufferte Lsgg. ist diese Vorsicht nicht erforderlich. (Science 59. 216. U. S. Dep. of Agric.) SPIEGEL.

—, *Tragbare Mikroskope*. Vf. beschreibt ein Mikroskop, welches bequem im Betriebe zu gebrauchen u. leicht an Wellen, Excentern u. dgl. zu befestigen ist. (Iron Age 113. 371.) FRANCKENSTEIN.

Harry S. George, *Kegel-Beleuchtung in der Metallographie*. Die bisherige Betrachtung von Metallen u. Mkr. geschah durch auffallendes u. durchscheinendes Licht. Bei der neuen Beobachtungsweise ist eine undurchsichtige Scheibe eingeschaltet, wodurch das Licht gezwungen wird, seitlich auf das Objekt zu fallen, u. so die Kontraste deutlich zum Ausdruck kommen. Die Vorzüge dieser Beleuchtungsart werden an einer Reihe Figuren erläutert. (Iron Age 113. 426–30. Long Island City [N. Y.]) FRANCKENSTEIN.

K. Wertheimer, *Über den Einfluß von Ionen auf Farbstoffe und die Anfärbbarkeit von Gewebe*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 200. 354; C. 1924. I. 346.) Neutralsalze beeinflussen die Löslichkeit einer Reihe bas. Farbstoffe (*Methylviolett, Gentianaviolett, Methylenblau, Safranin*) nach der Hofmeisterschen Anionenreihe, wobei CNS am stärksten fällend wirkt. Für die Fällung hochkolloidaler saurer Farbstoffe (*Trypanblau, Kongorot*) ergab sich die Kationenreihe:  $Ca < Mg < Na < K < NH_4$ . Die Ausfällung bas. Farbstoffe durch Neutralsalze ist abhängig von der Konz. des Farbstoffes, indem höhere Konz. die Fällung begünstigen, während in bestimmten stärkeren Verdünnungen eine Ausfällung überhaupt nicht mehr stattfindet; weiter von der Temp.: hohe Temp. verhindern oder verzögern die Fällung, niedere Temp. begünstigen sie. Zusätze von Kolloiden, wie Stärkelsg., Gelatinelsg., Gummiarabicum, Seifen, Pflanzenschleime, verhindern die Ausfällung in hohem Maße; sie wirken als Schutzkolloide. Allein die Serumweißkörper, namentlich Globulin, rufen eine Fällung der bas. Farbstoffe hervor.

Die Anfärbbarkeit von Froshhautstreifen wird am besten durch polar. Adsorption erklärt; hierbei wird gesetzmäßig die Anfärbbarkeit durch bas. Farbstoffe durch Anionen entsprechend ihrer Wertigkeit begünstigt; sie wird vermindert durch Kationen, ebenfalls ihrer Ladungsstärke entsprechend. Für saure Farbstoffe gilt das Umgekehrte. Der Einfluß eines Salzes auf die untersuchte Färbbarkeit ergibt sich also aus der Resultante der Ladung seiner Anionen u. Kationen. H<sup>+</sup> wirken wie hochwertige Kationen, OH<sup>-</sup>-Ionen wie hochwertige Anionen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 202. 383–94. Halle a. S., Univ.) WOLFF.

William Campbell und G. F. Comstock, *Identifizieren von nichtmetallischen Einschlüssen in Eisen und Stahl*. Vf. beschreibt ein Verf., um durch Ätzen mit Säuren u. Laugen Fremdkörper in Eisen u. Stahl festzustellen u. zu identifizieren. (Metal Ind. [London] 23. 515. 1923.) FRANCKENSTEIN.

I. M. Kolthoff, *Die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration nach der Keilmethode und die Dissoziationskonstante verschiedener Indicatoren*. Von einfarbigen Indicatoren hat Vf. den Wasserstoffexponenten u. die *K.K.* bestimmt

(vgl. S. 507). Dies gelingt auch bei zweifarbigen Indicatoren ohne Verwendung von Puffergemischen, wenn man das Verhältnis  $[HJ]/[J]$  feststellt. Vf. benutzt ein einfacheres Verf. als das von GILLESPIE (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 742; C. 1920. IV. 659), indem er die Farbe des Indicators in der zu untersuchenden Lsg. mit der von zwei Keilen vergleicht, deren einer die saure, der andere die alkal. Form enthält. Der App. ist im Original eingehend erläutert u. skizziert. Auf diesem Wege wurden  $K$ . u. der Indicatorexponent  $p_K$  von folgenden Indicatoren bei 15° bestimmt: *Thymolblau*, *Bromphenolblau*, *Methylorange*, *Methylrot*, *Bromkresolblau*, *Bromkresolpurpur*, *Bromthymolblau*, *Phenolrot*, *Kresolrot*, *Neutralrot*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 144—52. Utrecht, Univ.) HORST.

G. Bruhns, *Über das Kaliumhydrocarbonat und das Kaliumcarbonat als Urmaße*. Bei der Verwendung von  $KHCO_3$  als Titrsubstanz empfiehlt Vf. für jede einzelne Messung eine abgewogene Menge in einem Platin- oder Nickeltiegel schwach zu erhitzen entsprechend dem von LUNGE für  $Na_2CO_3$ , empfohlenen Verf.  $KHCO_3$  hat vor  $Na_2CO_3$  oder  $NaHCO_3$  den Vorteil, daß Verunreinigung mit der Flammenfärbung leicht entdeckt werden u. daß es beständiger in der Zus. ist. Die Hauptmenge Säure setzt man aus einer ausgewogenen Vollpipette zu, den Rest aus einer kleinen u. engen Bürette. (Chem.-Ztg. 48. 89—90. Charlottenburg) JUNG.

Gnstaf Ljunggren, *Über die Anwendung der Bernsteinsäure als Standard*. Ein Fehler bei der Titerstellung mit Bernsteinsäure kann dadurch entstehen, daß am Ende der Titration infolge von Hydrolyse noch unverbrauchte Säure vorhanden ist. Der Vf. diskutiert diese Möglichkeit für Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure u. Äpfelsäure. Mit Bernsteinsäure erhält man gute Resultate, wenn man die Säure in möglichst wenig  $CO_2$ -freiem W. löst, nicht mehr als 4—5 Tropfen einer Phenolphthaleinlg. von 1‰ hinzufügt u. bis zur schwachen Rosafärbung titriert. Jeder Indicator mit saurerem Umschlag führt zu Fehlern. (Svensk Kem. Tidskr. 36 25—28. 1924. Stockholm.) GÜNTHER.

K. Dachlauer und Chr. Thomsen, *Über eine einfache Halogenbestimmungsmethode durch Verbrennung im Sauerstoffstrom über Platin-Asbest*. Es wird zur Best. von Halogen in organ. Stoffen, namentlich Benzolderivv., die Verbrennung der Substanz im Dornstedt-App., mit Luft statt  $O_2$ , als innerer Vergasungsstrom, empfohlen. (Im Original Zeichnung.) Zur Absorption des Halogens dient ein Geißlerscher Kaliapp., der mit 20—30 ccm 15‰  $NaOH$  mit 5‰  $Na_2SO_3$  beschickt ist; nach der Verbrennung wird die Absorptionsfl. mit  $HNO_3$  angesäuert u. das Halogen nach VOLHARD titriert. Dauer 2 Stdn. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 559 bis 561. 1923. Höchster Farbwerke.) ARNDT.

— *Selbsttätig anzeigendes und schreibendes Gascolorimeter*. Es wird an Hand von Abbildungen nach Einrichtung u. Wirksamkeit besprochen. Zu beziehen von Messrs. JOHN GEIFFIN AND SONS. (Engineering 115. 559—61. 1923.) RÜHLE.

Rud. Winkler, *Ein neuer verbesserter Handapparat zur raschen Bestimmung des Kohlenoxydgehaltes*. Die Wirkungsweise des App. von PALKON beruht darauf, daß ein mit Pd-Lsg. getränktes Papier durch  $CO$  schwarz gefärbt wird. Die Rk. ist so empfindlich, daß bis auf 0,01‰  $CO$  sicher nachgewiesen werden kann, während Orsat u. ähnliche App. Fehler von 0,1—0,3‰ nicht vermeiden können. Soll der App. betätigt werden, so wird nach einer Uhr solange die  $CO$ -haltende Luft hindurchgepumpt, bis eine Schwarzfärbung festzustellen ist. Aus einer dem App. beiliegenden Tafel ist der  $CO$ -Gehalt abzulesen. (Montan. Randsch. 15. 569—71. 1923. Schlesisch-Ostrau.) FRANCKENSTEIN.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

K. K. Järvinen, *Zur Bestimmung und Trennung der löslichen Schwefelsäure, Carbonate und Hydroxyde und des elementaren Schwefels*. Die getrennte Best. von

elementarem S, Sulfid, Sulfit, Sulfat, Thiosulfat, Hydroxyd u. Carbonat der Alkalien wird folgendermaßen ausgeführt: der *elementare S* wird mit etwa der 50fachen Menge  $\text{Br}_2$  u. 50 ccm W., u. wenn der S sich darin gel. hat, mit 5 ccm  $\text{Ä.}$  versetzt, um vollständige Oxydation zu bewirken. Nach 10 Minuten werden  $\text{Br}_2$  u.  $\text{Ä.}$  durch Kochen vertrieben. Zur Verhinderung des Stoßens werden Glasperlen verwendet. Dann wird  $\text{H}_2\text{SO}_4$  h. mit 0,2–0,4-n.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. gefällt, der Überschuß an  $\text{HBr}$  mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. Lackmold als Indicator abgestumpft, die Lsg. abgekühlt u. filtriert.  $\text{Na}_2\text{S}$  wird colorimetr. bestimmt. 20 ccm der Lsg. werden mit 20 ccm 1-n.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. versetzt u. mit W. auf 100 ccm aufgefüllt. 50 ccm der nach dem Absetzen klaren Lsg. werden mit 10 ccm 2-n.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. u. 10 ccm konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$  versetzt u. mit 0,2-n.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. bis zur plötzlichen Koagulation des  $\text{CuS}$  titriert. Es wird auf 100 ccm aufgefüllt u. in 50 ccm die Cu Menge colorimetr. durch Vergleich mit einer Standardlsg., welche dieselben Mengen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{NH}_4\text{OH}$  enthält, bestimmt, indem tropfenweise so lange  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. zu der Vergleichslsg. gefügt wird, bis Farbgleichheit erreicht ist, man subtrahiert die doppelte dazu erforderliche Menge von der zur Titration verbrauchten u. berechnet den Gehalt an  $\text{Na}_2\text{S}$ . — Zur Best. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  wurden 10 ccm der Lsg. mit 5–10 ccm  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. u. 10 bis 15 ccm 1-n. ammoniakal. 0,2-n.  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. versetzt. Der Nd. wird filtriert, durch Schütteln mit 2–3 ccm  $\text{Br}_2$  oxydiert, auch das Filter wird mit Bromwasser behandelt. Nach dem Lösen des Nd. werden 5 ccm  $\text{Ä.}$  zugefügt u. das Sulfat (aus  $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) wie oben bestimmt. Im Filtrat des  $\text{ZnS}$  wird  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bestimmt. Man versetzt es mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , neutralisiert mit 2-n.  $\text{HCl}$ , fügt bis zur Gelbfärbung 0,2-n. Jodlsg. zu, fällt das gesamte Sulfat mit wenig  $\text{BaCl}_2$ , fällt nach  $\frac{1}{4}$  Stde. den Überschuß an  $\text{BaCl}_2$  mit  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Der Nd. wird mit  $\text{HCl}$  behandelt u. das  $\text{BaSO}_4$  (aus ursprünglichem Sulfat u. Sulfit) gewogen. Das Filtrat wird zur Best. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  langsam in ein Gemisch von 3–5 ccm  $\text{Br}_2$  u. 20 ccm W. gegossen, so daß immer ein Überschuß von  $\text{Br}_2$  vorhanden ist. Nach 10 Minuten wird  $\text{Ä.}$  zugefügt u. Sulfat wie oben bestimmt. Aus 100 ccm W. u. 10–15 ccm 2-n.  $\text{HCl}$  wird durch Kochen die Luft vertrieben, unter Kochen wird die auf  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu prüfende Lsg. tropfenweise zugegeben u. nach 10 Minuten das  $\text{BaSO}_4$  gefällt. Der *Gesamt-S* wird durch Oxydation mit  $\text{Br}_2$  u.  $\text{Ä.}$  (wie bei  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) oxydiert, als  $\text{BaSO}_4$  gewogen. — 20 ccm der Lsg. werden mit  $\text{BaCl}_2$  gefällt mit 10 ccm 2-n.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. u. etwas mehr als der erforderlichen Menge 0,2-n.  $\text{CuCl}_2$  versetzt auf 100 ccm aufgefüllt. In einem abpipettierten Teil wird durch Titration mit  $\text{HCl}$  u. Lackmold als Indicator  $\text{NaOH}$  bestimmt. Zur Best. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird die Lsg. mit 3–6 ccm 35%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt, auf dem Wasserbad  $\frac{1}{2}$  Stde. mit Bunsenventil erwärmt u. auf 110 ccm aufgefüllt. 50 ccm werden mit 0,2-n.  $\text{HCl}$  u. Methylorange u. 50 ccm nach Zusatz von 5–10 ccm  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. mit 0,2-n.  $\text{HCl}$  u. Phenolphthalein titriert. Die Differenz liefert die  $\text{CO}_2$ -Menge. In einem Blindvers. muß der  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Reagenzien bestimmt werden. — Ergebnisse anderer Methoden werden mitgeteilt. Zur Best. von  $\text{SO}_4^{2-}$  in Ggw. vieler fremder Salze eignet sich nur noch die Benzidinmethode (vgl. RASCHIG, Ztschr. f. angew. Ch. 16. 617. 818; C. 1903. II. 462. 771). (Ztschr. f. anal. Ch. 63. 369–92. Helsingfors, Finnland, Städt. Lab.)

JOSEPHY.

Erich Müller und Rudolph Wertheim, *Die elektrometrische Bestimmung löslicher Sulfate*. Die Methode beruht auf Fällung der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen durch überschüssiges  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , u. elektrometr. Zurücktiteren des  $\text{Pb}$ -Überschusses mit Ferrocyankalium nach MÜLLER (Vgl. die elektrometrische Maßanalyse, 91).  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  u.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lsgg. werden aufeinander u. auf  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  Lsg. eingestellt.  $\text{SO}_4^{2-}$  wird in 30 Vol.-%ig. Lsg. n. A. mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  gefällt, nach Trennung von Nd. wird unter Zusatz von etwas  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $\text{Pb}$  elektrometr. titriert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 133. 411–16. Dresden.)

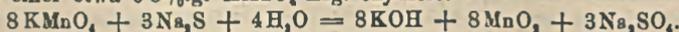
REIHLEN.

Hellmuth Jahn, *Zur quantitativen Bestimmung zweier Halogene nebeneinander.* Aus der bei der Titration mit  $\text{AgNO}_3$  in Ggw. von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  an Halogen gebundenen Menge Ag u. aus der gravimetr. bestimmten Summe der Silberhalogenide kann die Menge der einzelnen Halogene berechnet werden. (Chem.-Ztg. 48 150. Leipzig.) JUNG.

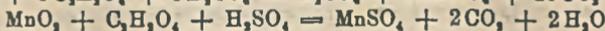
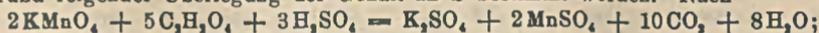
Hans Müller, *Eine titrimetrische Mikromethode zur Bestimmung des Natriums.* Die üblichen Methoden zur physiol. Na-Best. eignen sich nicht für Mikrobestat. Vf. fällt Na als  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  in 30%ig. alkob. Lsg. u. bestimmt Sb volumetr., indem die Verb. mit KJ u. HCl versetzt, das Jod im Bunsenschen App. in eine mit KJ beschickte Vorlage dest. u. mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  titriert wird. Ohne vorherige Dest. ist der Umschlagspunkt scharf bei einer HCl-Konz. von 7–9%, unscharf (Nachbläuung) bei mehr als 4-fachem Überschuß an KJ bei derselben Säurekonz. Ggw. von Ca-, Mg- u. Phosphationen u. mitausfallende Eiweißspuren stören nicht. Vorherige Enteiweißung ist unnötig. Auf 0,1 ccm Serum verwende man 1 ccm 2%ig. KJ-Lsg. Analyseergebnisse sind in Tabellen angegeben. (Helv. chim. Acta 6. 1152–61. Basel, Univ.) JOSEPHY.

J. Knop, *Diphenylamin als Indicator bei der Titration von Eisen mit Bichromatlösung.* Eine verd. wss. Lsg. von Diphenylaminsulfat, die mit HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert ist u. Ferrisalz enthält, gibt Blaufärbung erst nach einiger Zeit, jedoch sofort in Ggw. einer 0,1 n.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. Ist Ferrosalz zugegen, so wird dies erst oxydiert, u. der erste überschüssige Tropfen Bichromatlg. erzeugt dann eine intensive violett-blaue Färbung. Durch Zugabe von weiteren Mengen Ferrosalz wird die Lsg. wieder farblos, so daß Rücktitration möglich ist. Auf Grund dieser Beobachtungen gibt der Verf. eine Anweisung zur Titration von Fe mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  u. Diphenylaminsulfat als Indicator. Zur Titration sind erforderlich: 1. 0,1 n.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 2. eine Mischung von 150 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. = 1,84) mit 150 ccm  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (D. = 1,7), aufgefüllt zum Liter. 3. eine Lsg. von 1 g Diphenylamin in 100 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Ferrosalzlsg. wird mit 20 ccm HCl (1 : 1) oder 20–25 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 4), 15 ccm der Phosphorsäuremischung u. 3 Tropfen Indicatorlg. versetzt u. nach dem Verdünnen auf 150–200 ccm titriert. Wenn ein Tropfen Bichromat eine violett-blaue Färbung erzeugt, die bei weiterer Zugabe von Chromat sich nicht ändert, ist die Titration beendet. Den schärfsten Endpunkt gibt eine Titration, die 20–30 ccm  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  verbraucht. Ggw. von Cu erniedrigt die Resultate; weniger als 1 mg ist ohne Einfluß. Dreiwertiges As erhöht die Ergebnisse. Ggw. von Ferrieisen bis zu 1 g gibt bei Tageslicht noch einen guten Farbumschlag. Zn, Al, Mn, Ni, Co, Cr, Pt haben keinen Einfluß auf die Titration, ebensowenig organ. Substanzen, auch Ggw. von  $\text{HgCl}_2$  hat nur ganz geringen Einfluß. Die Methode ist anwendbar zur Titration von Ferrisalzlsgg., die mit  $\text{SnCl}_2$  reduziert sind, u. zur Best. des Cr in Chromstahl. Vf. belegt seine Resultate durch Analysen, die zeigen, daß die Methode der Zimmermann-Reinhardt'schen Eisentitration vorzuziehen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 263–69. Brünn, Tschechoslowakei.) MUGGDAN.

H. Pinal, *Neues maßanalytisches Verfahren zur Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl.* Vf. ersetzt die jodometr. Best. durch eine Best. mit  $\text{KMnO}_4$ . Der entwickelte  $\text{H}_2\text{S}$  wird in verd. NaOH absorbiert u. das entstandene  $\text{Na}_2\text{S}$  in sd. alkal. Lsg. mit einer etwa 08%ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. oxydiert:



Setzt man eine der  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. äquivalente  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ -Lsg. hinzu, so kann auf Grund folgender Überlegung der Gehalt an S bestimmt werden. Nach



verbrauchen 8  $\text{KMnO}_4$ , 20  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , während die nach der Umsetzung entstandenen 8  $\text{MnO}_2$ , nur 8  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  zerstören. Durch die nicht verbrauchten 12  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , die mit

$\text{KMnO}_4$  bestimmt werden, sind dann 3 S bestimmt. — Die prakt. Ausprobierung ergibt, daß die Oxydation nur bei einem Überschuß an  $\text{KMnO}_4$  vollständig verläuft, daß jedoch der  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch etwas niedriger ist, als die Theorie verlangt. Der Faktor für die Berechnung des empir. Titers aus dem theoret. ist 1,023. — Vf. benutzt eine  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., die beim Rücktitrieren für je 1 ccm 0,001 g S anzeigt (7,707 g  $\text{KMnO}_4$  im l). Verwendet man bei 10 g Einwage die gleichen Mengen  $\text{KMnO}_4$  u.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  ( $\sim 15,4$  g  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  im l), so gibt der  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch bei der Rücktitration, vermehrt um 0,01, unmittelbar den S-Gehalt an. Die zur Oxydation notwendige  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. läßt sich leicht an auftretenden Farbänderungen erkennen. Das Verf. stimmt mit dem jodometr. gut überein. — Das Lösen der Späne u. Austreiben des  $\text{H}_2\text{S}$  geschieht mit konz.  $\text{HCl}$  (1,19). Zum Absorbieren dienen jeweils 40 ccm 5%ig.  $\text{NaOH}$ . Nach der Absorption wird mit überschüssiger  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. versetzt, bis zum Blasenwerfen erhitzt, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) angesäuert, eine der  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. äquivalente  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ -Lsg. zugegeben u. mit  $\text{KMnO}_4$  titriert. (Stahl u. Eisen 44. 72–74. Amberg.) BEHRENDT.

N. A. Tananaeff, *Nachweis des Sn und Hg mit Hilfe der Tüpfelanalyse*. In ganz schwach alkal. Lsg. z. B. Anilinslg. wird  $\text{HgCl}_2$  von  $\text{SnCl}_2$ , nicht aber von  $\text{SbCl}_3$  zu schwarzem Hg reduziert. Sn u. Hg lassen sich deshalb durch Tüpfeln auf  $\text{HgCl}_2$ - bzw.  $\text{SnCl}_2$ -Papier unter Zusatz von Anilin scharf nachweisen. Ggw. anderer Elemente stört nicht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 183. 372–74. Kiew.) REIHLEN.

Schürmann und Soboh, *Alkalibestimmung in Aluminium und Aluminiumlegierungen*. Das Verf. beruht auf der Abscheidung von Al als Chlorid durch Einleiten von  $\text{HCl}$ -Gas in die mit Eis-Kochsalz gekühlte Lsg. Auch Legierungen mit Cu u. Zn lassen sich nach dem Verf. untersuchen. Die Trennung von Na u. Si kann nach Abscheidung des Al nach dem Verf. von GOOCH erfolgen. (Chem.-Ztg. 48 97–98. Berlin-Dahlem.) JUNG.

T. B. L. Cain, *Neue metallurgische Untersuchungsverfahren*. Geringe Mengen von Mg lassen sich durch *Chinolinsulfat* nachweisen. Zur Best. von Cu in Legierungen löst man in Königswasser, fügt Seignettesalz u.  $\text{NaOH}$  im Überschuß hinzu u. fällt mit salzsaurem Hydroxylamin. Pb wird bestimmt, indem man die Substanz in  $\text{HNO}_3$  löst u. A. u.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  hinzugibt. Der Nd. wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. A. gewaschen. Bei Ggw. von viel Al wird Mg wie folgt bestimmt. Man löst die Legierung in Königswasser, fügt konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu u. dampft ein, bis die Dämpfe frei von  $\text{SO}_2$  sind. Nach Filtration der  $\text{SiO}_2$  werden Weinstensäure,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{NH}_3$  u. Na-Phosphat dazugegeben. Der Nd. von Pyrophosphat wird in der üblichen Weise gewonnen. Zur Best. von Ca löst man in Phosphorsäure, fügt Ammoniumoxalat u.  $\text{NaOH}$  hinzu u. titriert mit Permanganat. Zur Absorption von  $\text{O}_2$  in Gasen eignet sich am besten eine Lsg. von 20 Tln. Pyrogallol u. 20 Tln.  $\text{KOH}$  in 60 Tln. W. Die Haltbarkeit von Kupferchlorürlsg. für CO läßt sich durch Zusatz von  $\text{SnCl}_4$  verbessern. Spuren von  $\text{CO}_2$  werden in einer Lsg. von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , dem Gelatine zugesetzt ist, wirksam absorbiert. (Metal Ind. [London] 23. 529. 1923.) FRANCKENSTEIN.

#### Organische Substanzen.

Karl Freudenberg, *Studien über Acetylbestimmung und Methylierung*. Acetylbestimmung (bearbeitet von Max Harder). Im Anschluß an das Verf. von PERKIN (Proceedings Chem. Soc. 20. 171; C. 1904. II. 478) empfehlen Vf., zur Acetylbest. die alkoh. Lsg. der Acetylverb. mit *Toluolsulfosäure* zu erwärmen, den durch Umesterung entstandenen Essigester abzudest. u. ihn nach alkal. Verseifung zu titrieren. Die Toluolsulfosäure besitzt die Vorteile, die Umesterung genügend schnell zu bewirken, weit weniger Anlaß zu Verkohlungen u. Nebenkk. als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (l. c.)

zu geben u. sich in Mischung mit A durch bedeutendes Lösungsvermögen auszuzeichnen. Die an acetylierten Zuckern u. Gerbstoffen erprobte Methode dauert für O-Acetyl etwa 2, für N-Acetyl etwa 3 Stdn.; Fehlergrenzen zwischen  $-0,1$  bis  $+0,4\%$ . — Apparat u. Einzelheiten im Original.

Methylierung (bearbeitet von Ernst Cohn). Bei der Alkylierung von Phenolen, insbesondere bei der Verwendung kostbarer Substanzen, ist der Alkylierung der freien Phenole die Alkylierung ihrer Acetylverb. vorzuziehen. So wurden bei der Methylierung von Quercetin u. Phloroglucin bedeutend höhere Ausbeuten erzielt. Erklärt wird diese Tatsache damit, daß in den Acetylderiv. die Enolform stabilisiert u. zur Verätherung geeignet gemacht ist. Die Methylierung verläuft am besten, wenn von vornherein überschüssiges Dimethylsulfat verwendet u. das Alkali nur im Maße seines Umsatzes zugegeben wird. — Methylierung von *Catechin*, vgl. FREUDENBERG u. PURRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1191; C. 1923 III. 783). — Methylierung von *Quercetin*. *Pentaacetylquercetin*, F. 193 bis 194°. *Quercetinpentamethyläther*, F. 147–149° (aus  $\text{CH}_2\text{OH}$ ). Ausbeute 80%; bei der unmittelbaren Methylierung von Quercetin betrug die Ausbeute nur 37%. — Methylierung von *Phloroglucin*. *Triacetylphloroglucin*, F. 105–106°. *Phloroglucin-trimethyläther*. Aus dem Reaktionsgemisch durch Wasserdampfdest. in 80–85% Ausbeute. (LIEBIGS Ann. 483. 230–37. 1923. Freiburg i. B., Univ., u. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) NITSCH. 297.

William Murdoch Cumming, *Bestimmung von Ferrocyaniden*. (Vgl. S. 297.)  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  läßt sich in der Lsg. der Na-, K- u. Ca-Salze gut mit Hilfe von Benzidin bestimmen. Man versetzt die neutrale Lsg. mit überschüssigem Benzidindichlorhydrat in wss. Lsg., filtriert den weißen Nd. von  $3\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3$ ,  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ab, wäscht mit W., trocknet, verbrennt u. wägt das zurückbleibende  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Bei 17° löst sich 1 Teil des Nd. in 12000 Teilen W. — Über die Zus. von Ca-Ferrocyanid herrschen immer noch Zweifel. Vf. gewann es in gelben, rhomboedr., bei gewöhnlicher Temp. stabilen Krystallen der Zus.  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen über 100° in  $\text{O}_2$ -freier Atmosphäre verliert es W. u. HCN, die Analyse weist auf die Gleichung hin:  $2[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}] = \text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{CN})_{11} \cdot \text{OH} + 21\text{H}_2\text{O} + \text{HCN}$ . — Die titrimetr. Best. von Ferrocyaniden mit Benzidin gelingt unter Verwendung von  $\text{NaBrO}$  als Indicator. Man läßt unter gutem Rühren eine, nötigenfalls gegen  $\text{NaNO}_2$  eingestellte, Lsg. von Benzidindichlorhydrat zu der neutralen Lsg. des Ferrocyanids laufen u. bringt gegen Ende der Titration (im Vorvers. zu bestimmen) einen Tropfen des Gemisches auf Filtrierpapier. Der weiße Nd. zers. sich unter Blaufärbung darum bildet sich ein farbloser Ring der Lsg. Man läßt in diese farblose Zone einen Tropfen Indicator laufen, den man durch Entfärbung von 100 ccm W. + einige Tropfen Bromwasser mit Soda erhält. Gelbfärbung der Berührungszone zeigt den Endpunkt an. Es ist zu beachten, daß kurz vor dem Ende der Titration der blaue Mittelpunkt auch mit  $\text{NaBrO}$  Gelbfärbung ergibt. Die Proben sind möglichst schnell auszuführen. Die Methode gibt genaue Resultate, wie aus den an K- u. Na-Ferrocyanid ausgeführten Beleganalysen hervorgeht. (Journ. Chem. Soc. London 125. 240–43 Glasgow, Royal Techn. Coll.) HEETER.

Fred C. Bond, *Eine vergleichende Probe für Cyanide verschiedenen Grades*. Es handelt sich um den Ersatz des 98%ig. weißen NaCN durch das 48%ig. schwarze „Aero Brand“-Cyanid beim Auslaugen von Ag- u. Au-baltigen Erzen. Es war die Wirksamkeit beider Cyanide im Vergleich zueinander festzustellen. Dazu wurden 16 Zweiliterflaschen mit je 80 g des feingemahlten Erzes u. 1 g gemahlten Kalk (entbaltend 60%  $\text{CaO}$ ) versehen u. zu 8 der Flaschen je 400 ccm der Lsg. des weißen Cyanids u. zu den anderen 8 Flaschen je 400 ccm der Lsg. des schwarzen Cyanids gegeben. Jede Lsg. entspricht 0,650% KCN u. 0,115%  $\text{CaO}$ . Die unverschlossenen Flaschen wurden im Schüttelapp. geschüttelt u. nach Verlauf von je

8 Stdn. diesem je 1 Flasche beider Lsgg. entnommen. Die filtrierten Lsgg. wurden auf Cyanid und CaO, u. das Erz auf Ag-Gehalt untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse werden in einer Tabelle u. einem Schaubilde zusammengestellt. Es zeigt sich, daß das schwarze Cyanid zwar etwas langsamer löst, aber wirtschaftlicher arbeitet, besonders wenn es möglich ist, damit noch einige Stdn. länger zu schütteln, u. man somit dieselbe Extraktion wie mit dem weißen Cyanid erhält. (Engin. Mining Journ.-Press. 116. 1112. 1923. San Juancito [Honduras].) RÜHLE.

Emil Alphonse Werner, *Die Konstitution der Carbamide*. Teil XV. *Eine empfindliche und zuverlässige Probe zur Erkennung von Cyansäure*. (XIV. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 2318; C. 1923. IV. 564.) Die Rk. beruht auf B. des Salzes  $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ , das entsprechend dem von SPACU (Bulet. Societ. de Stiințe din București 1. 284. 352; C. 1922. IV. 737. 1923. II. 1052) beschriebenen Rhodanatz bei Ggw. von HCNO statt HCNS entsteht, lilablauer, nach Trocknen ultramarinblauer Nd., in Chlf. mit saphirblauer Farbe l. Einige Tropfen Pyridin werden zu 2–3 Tropfen 1%ig. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  in 10 ccm W. gegeben, ca. 2 ccm Chlf. u. die zu untersuchende Lsg. zugefügt u. geschüttelt. Man kann so 1 Teil Cyanat in 20000 Teilen Lsg. entdecken. Bei mäßiger Konz. des Cyanats u. neutraler Lsg. kann Überschuß von  $\text{CuSO}_4$  stören, weil das Cu-Pyridinderiv. dann entweder nach der Gleichung:

$$\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2 + \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OCN})_2, \text{Cu}(\text{OH})_2 + (\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$$

zers. wird oder sich überhaupt nicht bildet. Zusatz von mehr Pyridin hilft dem ab u. schadet der Rk. nicht (nur die B. eines Nd. wird dadurch eventuell verhindert). Bei Unters. alkal. Cyanatlgg. wird das Gemisch mit dem Reagens u. Chlf. mit Essigsäure unter Schütteln nach jedem Zusatz versetzt; sobald die Neutralisation erreicht ist, tritt die Blaufärbung des Chlf. ein. Eine Zers. der HCNO ist dabei nicht zu befürchten. Auch Ggw. von Kolloiden stört nicht. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2577–79. 1923. Dublin, Trinity Coll.) SPIEGEL.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

F. W. Neger, *Neue Methoden und Ergebnisse der Mikrochemie der Pflanzen*. 1. Rk. zum Nachweis von Indigo. Zu prüfende Blätter werden einige Sek. über eine Flamme gehalten: Dunkelblauer Ring um die erwärmte Stelle (Spaltung von Indican, Sublimation des Indoxyls). — 2. *Sekretkugeln* in Blättern u. Blattstielen von Begoniaarten (*Cystosphären*) erwiesen sich als fettartige Substanz (Phyosterin?), die prächtige Myelinformen liefert; keine Beziehung zu Cystolithen. — 3. *Tonerdekörper in Blättern von Symplococosarten*. Kulturveras. mit Keimlingen von *S. japonica* DC. in Nährlsgg. mit verschiedenem Al-Gehalt stützen die Annahme von RADELKOFER, daß die in den Blattpallisadenzellen anzutreffenden Körper  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthalten. (Flora 16. 323–30. 1923; Ber. ges. Physiol. 22. 391. 1924. Ref. BRUNSWIK.) SPIEGEL.

D. E. Haley und H. B. Pierce, *Eine einfache Schüttelvorrichtung zum Gebrauch bei Enzymstudien*. Die Gläschen werden auf einer um eine horizontale Achse sich drehenden Holzscheibe, die in einem Brutschrank steht, befestigt. (Science 59. 66–67.) A. R. F. HESSE.

Yoshisada Nakashima und Kōtarō Maruoka, *Colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung des Harnstoff- (bzw. Harnstoffstickstoff-) Gehaltes in einer kleinen Menge von Blutserum*. (Eine neue Methode geeignet zum Gebrauch am Krankenbett.) Wasserklares, durch Zentrifugieren abgeschiedenes, mit Uranylacetat (OSZACKI) enteiweißtes Blutserum wird mit Furfurol u.  $\text{HCl-SnCl}_2$ -Mischung (1,5 bis 2 Teile rauchende  $\text{HCl} + 1$  Teil einer Lsg. von Sn in 30%ig.  $\text{HCl} + 1$  Teil dest. W.) versetzt; man colorimetriert den bläulich-rötlichen Farbton gegen Standard-Harnstofflgg. nach gleicher Vorbehandlung. 60,8% des Gesamt-N sind

auf Harnstoff-N zu berechnen. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 143. 318—24. Fukuoka, Univ.) WOLFF.

A. Piras, *Vergleichende Untersuchungen über die Methoden zum histochemischen Nachweis des Harnstoffs*. Wie STÜBEL in der Rattenleber hat Vf. auch in der Handniere den Harnstoff als Dixanthyverb sichtbar machen können, nicht aber, wenn die Hunde 5 Stdn. vor dem Tode eine Harnstoffgabe intravenös erhalten hatten, während bei Tötung gleich nach der Injektion sehr reichliche Krystallisationen auftraten. In der Leber wurde Harnstoff so nur sichtbar, als einem Tiere einige Stdn. vor dem Tode 5 g Glykokoll gegeben waren. Bei dem Verf. von LESCHKE (Behandlung mit  $\text{HgNO}_3$ , dann mit  $\text{H}_2\text{S}$ ) konnte Vf. in der Niere die Ergebnisse bestätigen u. auch Fett als Ursache ausschließen. Bei Leber versagte auch dieses Verf. In Darmschleimbaut reagierten die Zellen der Zotten positiv, wenn vor dem Tode des Tieres die Lymphgefäße abgebunden waren (Xanthydrol auch hierbei negativ), in der Haut von verschiedenen Körperteilen gelang der Nachweis auch so nicht. (Arch. di fisiol. 21. 167—70. 1923. Sassari, Univ.; Ber. ges. Physiol. 22. 332—33. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

A. Sartori, *Über einen interessanten Fall von Sublimatvergiftung und die Grenze der Nachweisbarkeit von Quecksilbersalzen in Leichenteilen*. Vf. berichtet über einen Fall von Sublimatvergiftung, bei der nur in wenigen Leichenteilen Spuren Hg nachgewiesen werden konnten. Mit dem Verf. von JANNASCH gelang es, bei Abwesenheit von organ. Substanz 0,05 mg  $\text{HgCl}_2$  wiederzufinden, in Speisebrei ließen sich nach Zerstörung der organ. Substanz  $\text{HCl}$  u.  $\text{KClO}_4$  2 mg Hg noch deutlich, 1 mg nicht mehr nachweisen. (Chem.-Ztg. 48 141—42. Breslau.) JUNG.

A. Gilbert und A. Coury, *Die Leberfunktionsprüfung mit Phenoltetrachlorphthalein*. Die n. Leber reduziert, zerstört oder eliminiert in wenigen Min. das ins Blut gespritzte Tetrachlorphthalein. Die kranke Leber läßt hierin eine Verlangsamung eintreten, die der Schädigung der Leber, sowie der Zurückhaltung durch die Galle entspricht. In Fällen, bei denen die Retention durch die Galle nicht eintritt, ist diese Funktionsprüfung brauchbar u. ein Fortschritt. (C. r. soc. de biologie 90. 337—39.) WOLFF.

Ernst Meinicke, *Zur Technik meiner Trübungsreaktion auf Syphilis (M. T. B.)*. IV. (Vgl. Dtsch. med. Wchschr. 48. 219; C. 1922. II. 777.) Zusammenfassung der techn. Einzelheiten obiger Methode. (Klin. Wchschr. 3. 361—62. Ambrock bei Hagen, Landesversicherungsanstalt.) FRANK.

G. Izar, *Flockungstrübungsreaktion*. Entgegnung an KAHN, S. 814. (Klin. Wchschr. 3. 360. Catania, Univ.) FRANK.

Franz Krömeke, *Über Globulinfällung im Serum Tuberkulöser nach Mátéfy*. Die Globulinfällung mit  $\text{Al}_2\text{SO}_4$  nach MÁTÉFY (vgl. Med. Klinik 1923. Nr. 21) wird zur Best. der Aktivität u. Intensität eines tuberkulösen Prozesses empfohlen. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 231—32. Bonn, Univ.) FRANK.

Carl Stern, *Über Mischextrakte und Mischen von Extrakten für Trübungsreaktionen*. Vf. empfiehlt die Verwendung von Mischextrakten zur Wa.-, Flockungs- u. Trübungsrk. Für letztere ist es zweckmäßig, die Extraktverdünnung mit dest. W. herzustellen, um mit klaren Medien zu arbeiten, der Zusatz der  $\text{NaCl}$ -Lsg. soll nach Einw. des Serums auf die Extraktverdünnung erfolgen. Trübungs-, Flockungs- u. Wa.-Rk. sind wesensgleich u. bedeuten nur verschiedene Stadien desselben Vorganges. Den Hauptwert legt Vf. auf das Arbeiten mit klaren Medien bei der Trübungsrk. (Münch. med. Wchschr. 71. 295—98. Düsseldorf, Med. Akad.) FRANK.

Wilhelm Pollmann, Hamburg, *Laboratoriums-Extraktionsapparat, bei welchem der Kühlraum den Extraktionsraum konzentrisch umgibt*, dad. gek., daß der Deckelaufsatz in gleicher Weise als weiterer Kondensationsraum mit einem diesen kon-

zentrisch umgebenden Kühlraum ausgebildet ist. — Der Extraktionsraum enthält zweckmäßig einen Perlring oder einen Drabtring, welcher mit Verdickungen versehen ist, um das feste Anliegen der Hülse zu vermeiden. (D. R. P. 390685 Kl. 421 vom 14/6. 1922, ausg. 28/2. 1924.) KÜHLING.

Willy Kunze, Bremen, *Nachweis und quantitative Analyse von Gasen und Flüssigkeiten mittels Schallwellen*, welche auf einem Wege von bekannter Länge durch das zu bestimmende Medium geschickt werden, 1. dad. gek., daß Tonwellen bestimmter Frequenz verwendet werden u. die Phasendifferenz zwischen den Schwingungen am Ende der Meßstrecke u. einer Vergleichsschwingung gemessen wird. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1. dad. gek., daß die Meßstrecke höher oder niedriger im Raum angeordnet ist als die Vergleichsstrecke, so daß beide nicht gleichzeitig von einem auftretenden Gas erfüllt werden können, das andere D. hat als die den Raum erfüllende Luft. — Die Erfindung kann zur Beobachtung u. Best. des Grubengasgehalts der Luft in Bergwerken, zur Unters. von Rauchgasen u. dgl. dienen. (D. R. P. 390752 Kl. 421 vom 15/10. 1922, ausg. 23/2. 1924.) KÜHLING.

## H. Angewandte Chemie.

### V. Anorganische Industrie.

—, *Die Verarbeitung der Kalisalze*. Beschreibung der Mahlanlagen für Kainite u. der Herst. von KCl. (Ind. u. Technik 5. 29—32.) JUNG.

B. Ganapathi Rao, J. J. Sudborough und H. E. Watson, *Die Raffination des Rohsalpeters*. Die Salpetererzeugung in Indien krankt nach Vff. an verschiedenen method. Mängeln. Die Raffinerien arbeiten zwecks erschöpfender Extraktion des Rohmaterials mit überschüssigen Fl.-Mengen, die später wieder verdampft werden müssen. Die Qualität des nach einmaligem Raffinationsgange erhaltenen Prod. ist unbefriedigend (Gehalt an  $\text{KNO}_3$  92—96%, 3—20% Alkalichlorid). Vff. geben nun ein Verf., das, ausgehend von einem Rohmaterial von 30—50%  $\text{KNO}_3$ -Gehalt, in kürzester Zeit, unter Vermeidung von überschüssigen Fl.-Mengen, durch eine einzige Krystallisation zu einem Prod. von höchstens 0,3% Cl-Gehalt führt, unter Ausnutzung von 85% des gesamten  $\text{KNO}_3$  im Rohsalpeter. Zur Extraktion soll so oft wie möglich dieselbe Mutterlauge verwendet werden u. zwar im Überschuß von 25%. Die Optimaltemp. beträgt 55—100°. Die Krystallisation soll ungestört verlaufen, da es sich erweist, daß die großen Krystalle durch 3maliges Waschen u. Zentrifugieren von äußerlich anhaftender Mutterlauge befreit werden, während das Krystallmehl dann immer noch davon zurückhält. Die zugrundeliegenden Vers. sind Gleichgewichtsbest. an Systemen, bestehend aus  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  einerseits u.  $\text{NaNO}_3$ , KCl bezw.  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaCl andererseits, bei Temp. u. Konz., die den in der Praxis gebräuchlichen entsprechen. Die zahlreich mitgeteilten Tabellen zeigen, daß die Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in konz. Salpeterlsgg. gering ist u. mit steigender Temp. abnimmt, während die Löslichkeit von NaCl mit steigender Temp. u. steigender Salpeterkonz. zunimmt. (Journ. of the Indian Inst. of Science 6. 195—234. 1923. Bangalore, Indian Inst. of Science.) GOLTERMANN.

Andreas Farago, Budapest, *Verhinderung der Zersetzung von Wasserstoffsperoxydlösungen*. Die Lsgg. werden mit  $\text{O}_3$  gesätt. u. dann unter hohem Druck in luftdicht verschließbare Gefäße mittels  $\text{O}_3$  o. dgl. eingebracht. (Can. P. 233708 vom 2/5. 1914, ausg. 21/8. 1923.) KAUSCH.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., *Zweigniederlassung Mannheim*, Mannheim, *Erzeugung von schwefliger Säure durch Erhitzen von Sulfaten der*

*alkalischen Erden*, des Mg u. Fe oder anderen durch H<sub>2</sub> reduzierbaren Schwermetallen oder deren niederen Oxyden oder Gemengen der genannten Reduktionsmittel nach D. R. P. 386295, 1. dad. gek., daß die Reduktionsmittel auf die Sulfate in Mengen zur Einwrkg. gebracht werden, wie sie zur Sulfidbildung ausreichend sind. — 2. dad. gek., daß anstatt der Metalle bezw. niederen Oxyde teilweise C oder reduzierende Gase zur Reduktion Verwendung finden. — 3. dad. gek., daß das Verf. bei Luftabschluß oder im Vakuum oder im indifferenten Gasstrom vorgenommen wird. — 4. dad. gek., daß die Red. zunächst bei niederer Temp. ausgeführt wird, worauf das Reduktionsprod. auf höhere Temp. erhitzt wird. (D. R. P. 391602 Kl. 12i vom 9/8. 1919, ausg. 8/3. 1924. Zus. zu D. R. P. 386295; C. 1924. I. 582.) KAUSCH.

**Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G.**, Zweigniederlassung Mannheim, Mannheim, *Erzeugung von schwefliger Säure durch Erhitzen von Sulfaten der alkalischen Erden* u. des Mg, nach D. R. P. 386295, dad. gek., daß als Reduktionsmittel der Sulfate Sulfide — außer Erzmethylsulfiden — im Gemenge mit Schwermetallen oder ihren Verbb., welche Sulfide zu bilden vermögen, Verwendung finden. (D. R. P. 391603 Kl. 12i vom 6/1. 1920, ausg. 8/3. 1924. Zus. zu D. R. P. 386295; C. 1924. I. 582.) KAUSCH.

**General Chemical Company**, New York, übert. von: Franz Slama und Hans Wolf, Ludwigshaf n a. Rh., *Schwefelsäureanhydrid*. (Can. P. 233740 vom 25/5. 1915, ausg. 21/8. 1923. — C. 1921. II. 955 [A. P. 1371004]) KAUSCH.

**Casale Ammonia Company**, Lugano, übert. von: Luigi Casale, Rom, *Apparat zur Ammoniaksynthese*. Der App. besteht aus einem Druck aushaltenden Rohr mit Verschlüssen, durch deren einen das Kontaktmaterial eingebracht u. durch deren anderen der Katalysator aus dem Rohr entfernt werden kann. (A. P. 1478549 vom 31/3. 1921, ausg. 25/12. 1923.) KAUSCH.

**Casale Ammonia Company**, Lugano, übert. von: Luigi Casale, Rom, *Apparat für die Ammoniaksynthese*. (A. P. 1478550 vom 26/6. 1922, ausg. 25/12. 1923. — C. 1924. I. 1250.) KAUSCH.

**Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab**, Christiania, übert. von Ivar Walfrid Cederberg, Berlin-Steglitz, *Reinigen von Gasen für die Ammoniaksynthese*. Man behandelt die Gasgemische mit einer Lsg. eines Alkali bildenden Metalls in fl. NH<sub>3</sub>. (A. P. 1478889 vom 5/10. 1923, ausg. 25/12. 1923.) KAUSCH.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., übert. von: Carl Bosch, Alwin Mittasch und Christoph Beck, Ludwigshafen a. Rh., *Stickoxyde*. (Can. P. 233729 vom 24/3. 1915, ausg. 21/8. 1923. — C. 1922. IV. 699.) KAUSCH.

**Jacque Cyrus-Morrell**, New York, *Adsorptionskohle*. Man mischt Kohle mit einer Emulsion eines Bindemittels, filtriert, formt den Filtrationsrückstand unter Druck, verkohlt das Bindemittel u. aktiviert die Kohle dann durch Erhitzen. (A. P. 1478985 vom 22/3. 1919, ausg. 25/12. 1923.) KAUSCH.

**Jacque Cyrus Morrell**, New York, *Adsorptionskohle*. Man mischt Kohle in feiner Zerteilung mit einem Lösungsm., das ein Bindemittel gel. enthält, dest. das Lösungsm. ab, verkohlt das Bindemittel u. aktiviert die Kohle durch Erhitzen. (A. P. 1478988 vom 31/7. 1919, ausg. 25/12. 1923.) KAUSCH.

**Jacque C. Morrell**, Chicago, *Adsorptionskohle*. Man erhitzt Kohle mit einem nichtflüchtigen, verkohlbaren Bindemittel, nach entsprechender Formgebung u. aktiviert die Kohle durch Erhitzen. (A. P. 1478987 vom 3/2. 1922, ausg. 25/12. 1923.) KAUSCH.

**Emerich Szarvasy**, Budapest, *Reine Retortenkohle*. (Can. P. 233711 vom 15/2. 1915, ausg. 21/8. 1923. — C. 1923. IV. 852 [Oe P. 93744].) KAUSCH.

**Naamlooze Vennootschap Algemeene Norit Maatschappij**, Amsterdam, übert. von J. N. A. Sauer, Amsterdam, *Entfärbungskohle*. Man behandelt Koks, Holzkohle u. dgl. mit den Reaktionsgasen der Einw. von Hitze u. Gasen (Dampf,

CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, Luft, Cl<sub>2</sub>, Retortengase, verdampfte Chloride, Wasser-, Koks- oder Generatorgase) auf solches Material. Dem Kohlenstoffmaterial können gegebenenfalls CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl oder NaCl zugesetzt werden. (E. P. 208555 vom 20/11. 1922, Auszug veröff. 13/2. 1924. Prior. 19/11. 1921.) KAUSCH.

Imre Szarvasy, Budapest, *Reine Retortenkohle*. (Can. P. 233715 vom 29/3. 1921, ausg. 21/8. 1923. — C. 1922. IV. 1150.) KAUSCH.

Imre Szarvasy, Budapest, Ungarn, *Ruß aus Methan durch Wärmespaltung*. (Can. P. 233712 vom 9/3. 1921, ausg. 21/8. 1923. — C. 1923. IV. 852. [D. R. P. 380495].) SCHOTTLÄNDER.

Koppers Co., Pittsburgh, V. St. A., *Alkalisulfide*. Man erhitzt ein Gemisch eines Alkalihiosulfats mit Kohle, Koks, Holzkohle u. dgl. auf 900°. (E. P. 208832 vom 3/10. 1922, ausg. 24/1. 1924.) KAUSCH.

A. Kelly, London, *Alkalipentaborate*. Borerze werden nach eventueller Zufügung eines Alkali mit einer Metallsulfatlg. (außer Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder NaHSO<sub>4</sub>) behandelt. (E. P. 208929 vom 16/1. 1923, ausg. 24/1. 1924.) KAUSCH.

Charles L. Weil, Port Huron, Mich., *Sals*. Man kühlt ein erhitztes Gemisch von Salzsäure der Vakuumfannentypen mit einer solchen einer anderen Type u. bringt dadurch gemischte Krystalle hervor. (A. P. 1478990 vom 31/3. 1921, ausg. 25/12. 1923.) KAUSCH.

Plauson's (Parent Co.) Ltd., London, übert. von: H. Plauson, Hamburg, *Alkalicarbonate und Schwefeldioxyd*. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder ein unl. Silicat (Feldspat) werden mit CO enthaltenden Gasen gegebenenfalls in Ggw. von Wasserdampf oder einem inerten Gas bei 400–900° unter vermindertem Druck behandelt. Zweckmäßig setzt man zu den Gasen geringe Mengen NH<sub>3</sub>, Amine oder Stickoxyde u. führt das Verf. in einem Drehrohrofen durch. (E. P. 208578 vom 13/9. 1922, ausg. 17/1. 1924.) KAUSCH.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

F. H. Smith, *Stickstoffverluste aus Dünger*. Der Verlust von N läßt sich durch Zugabe von 2% S (auf Basis des Trockengewichtes) zu Mischdünger verbüten. (Science 59. 213–14. Experiment [GA.], Georgia Exp. Stat.) SPIEGEL.

M. P. Neumann, *Über den Einfluß der Düngung auf die Backfähigkeit des Getreides*. Unterss. des Vfs. ergaben, daß bei Roggen selbst durch eine kräftige Volldüngung die Backfähigkeit in keiner Weise geschädigt wird. Bei Backverss. mit Weizenproben von 8 verschiedenen gedüngten Feldern zeigten die Gebäckkrumen bei allen Proben das gleiche Bild. Aus den Vol.-Zahlen ist zu entnehmen, daß der ungedüngte u. der nach Volldüngung gewonnene Weizen ein übereinstimmendes Backergebnis, u. zwar das beste der 8 Proben aufweisen. Es hat also scheinbar auch bei Weizen die Volldüngung trotz wesentlicher Erhöhung des Ernteertrages keinen nachteiligen Einfluß auf die Beschaffenheit des Korns. (Ztschr. f. Pflanzenähr. u. Düngung 3. Abt. B. 9–16. Berlin, Vers.- u. Forschgs.-Anst. f. Getreideverarb.) BERJU.

Ernst Günther, *Untersuchungen über den Kalkphosphorsäurefaktor unter Berücksichtigung des Aereboe-Wrangellschen Düngungssystems*. Um die Bedeutung des Kalkphosphorsäurefaktors für die Ernährung u. Düngung der Pflanzen u. den Einfluß der verschiedenen Düngung auf die Bodenrk. eingehender zu untersuchen, wurden 3 Parzellendüngungsverss. durchgeführt, bei denen Parzelle 1 durch Beigabe von Kalk alkal., Parzelle 2 durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sauer u. Parzelle 3 durch NaNO<sub>3</sub> u. KCl neutral gedüngt wurde. Die Best. der Ca- u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalte der geernteten Pflanzen zeigte, daß die sogenannten P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Zehrer u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Aufschließer durch die Größe des Verhältnisses CaO : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sich sehr scharf voneinander abheben, dagegen aber von

einer Gesetzmäßigkeit bei der  $P_2O_5$ -Aufnahme derselben Pflanzen bei verschiedener Düngung im Sinne des Wrangellschen Gesetzes keine Rede sein kann. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 3. Abt. B. 17—26. Halle, Inst. f. Pflanzenbau.) BERJU.

Paul Wagner, *Phosphorsäure- und Stickstoffdüngungsfragen unter Berücksichtigung des neuen „Düngungssystems Aereboe-Wrangell“*. Vf. verneint die Möglichkeit, nach der von AEREBOE angegebenen Methode den  $P_2O_5$ -Bedarf der deutschen Böden zu decken. (Dtsch. Landw. Pr. 49. 355 u. ff.; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 128—29. 1923. Ref. SCHÄTZLEIN.) BERJU.

H. Wießmann, *Über den Einfluß des Kalimangels auf die Entwicklung von Gerste bei verschiedener starker Salpeterdüngung*. Durch gesteigerte N-Düngung wurde bei K-Mangel zwar die Bestockung im hohen Maße gefördert, dagegen die Ähren- u. Körnerb. vollständig verhindert. Die Unters. der Ernteertr. ergab, daß die K-Aufnahme mit der Erhöhung der  $NaNO_3$ -Gaben zurückging. (Ztschr. f. Pflanzenernähr.- u. Düngung 3. Abt. A. 21—24. Berlin, Landw. Hochsch.) BERJU.

H. D. Hooker, *Der Einfluß der Anwendung verschiedener Stickstoffformen bei Apfelbäumen und der Zeit der Düngung*.  $NaNO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  u. getrocknetes Blut erbrachten bei reichlicher Ertragssteigerung nahezu die gleichen Mehrerträge. Durch N-Düngung im Frühjahr wurde das Längenwachstum der Apfelbäume gefördert, hierbei ging aber der Stärkegehalt der Zweigspitzen u. Fruchtknospen sowie der N-Gehalt der letzteren zurück. Der N-Gehalt der Fruchtknospen der im September gedüngten Bäume war bedeutend größer als der Knospen, deren Bäume früher gedüngt worden waren. Es ist daher der N-Gehalt der Fruchtsätze im folgenden Frühjahr u. die Energie der Weiterentw. derselben um so größer, je später im vorhergehenden Jahr der N gegeben wird. (Missouri Station Research 50. 3—18. 1922; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 250—51. 1923.) BERJU.

J. G. Lipman und A. W. Blair, *Vergleichende Untersuchung über die Wirkung des Natriumnitrats, der Leguminosen-Gründungen und des Stalldüngers bei Zylinder-ersuchen 1907—1919*. Bei den 8 verschiedenen Bodenarten war das Durchschnittsergebnis der 13 Jahre am besten bei den Gründungsreihen, aber bei der Mehrzahl der angewendeten Bodentypen wurden während der ersten 2 Jahre in den Natriumnitratreihen die höchsten Erträge erzielt. Die Gründungsreihen hatten im Laufe der 13 Jahre höhere Erträge erbracht als der alle 2 Jahre verabreichte Stalldünger. Ferner war der N-Gehalt der Böden der Nitratreihen niedriger als in den Böden der Gründungsverss. (Journ. Agricult. Science 11. 323—36. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 273. 1923.) BERJU.

O. Lemmermann und H. Kaim, *Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Luft über mit Stalldünger gedüngtem und ungedüngtem Boden*. Vf. stellten durch Freilandverss. fest, daß der  $CO_2$ -Gehalt der Luft 3 cm über der Bodenoberfläche eines mit Stalldünger gedüngten Versuchsstückes in windgeschützter Lage im großen Durchschnitt nur um 0,001% größer war als der  $CO_2$ -Gehalt der Luft über einem ungedüngten Felde in freier Lage. (Ztschr. f. Pflanzenernähr.- u. Düngung 3. Abt. B 1—8. Berlin, Landw. Hochsch.) BERJU.

R. C. Wiley und Neil E. Gordon, *Verwertbarkeit von adsorbiertem Phosphor*. Der durch  $Fe_2O_3$ - u.  $Al_2O_3$ -Gele aus saurer K-Phosphatlg. adsorbierbare, daraus nicht wieder auswaschbare P wurde bei Beimischung so präparierter Gele zu Quarzsand von den Versuchspflanzen (sweet potatoes) aufgenommen. (Soil science 15. 371—73. 1923; Ber. ges. Physiol. 22. 393—94. 1924 Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

G. S. Fraps, *Aufnehmbarkeit einiger Stickstoff- und phosphorhaltiger Stoffe*. Während  $CaCO_3$  die Nitrifikation von Baumwollensaatmehl im Boden erhöhte, wurde in 2 Fällen die N-Aufnahme durch die Pflanzen erniedrigt, im 1. Falle schwach erhöht. Der N im Cyanamid war etwa zu 10% leichter aufnehmbar wie der im Baumwollensaatmehl. Die Aufnehmbarkeit der  $P_2O_5$  von Vivianit betrug etwa  $\frac{1}{2}$ , die

von Triplit  $\frac{1}{4}$ , die von Wawellit u. Dufrenit etwa  $\frac{1}{10}$ , von der des Superphosphats. Stärke verminderte die Aufnehmbarkeit der  $P_2O_5$ .  $CaCO_3$  verminderte die Aufnehmbarkeit der  $P_2O_5$  von Superphosphat, Vivianit u. Wawellit, erhöhte im geringen Grade die von Dufrenit, beträchtlich die von Triplit. Siderit verminderte die Ausnutzung der  $P_2O_5$  im Phosphatgestein, vergrößerte die im Vivianit.  $P_2O_5$  in Phytin war ebenso leicht aufnehmbar wie die des Superphosphates.  $P_2O_5$  im wässrigen Extrakt von Baumwollsaatmehl war viel weniger aufnehmbar wie die im rohen Phytin. Die Aufnehmbarkeit der  $P_2O_5$  aus der Thomasschlacke wechselte auf verschiedenen Böden, sie betrug etwa 65% von der des Superphosphates. (Texas Sta. Bul. 287. 5—16. 1922; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 148—49. Ref. VAGELER.) BERJU.

F. E. Bear, *Stickstoffhaushalt im Boden*. Studien über N im Regenw., symbiot. u. nicht symbiot. Fixierung von atmosphär. N u. über die N-Bilanz eines Bodens nach der Lysimetermethode. (Journ. Amer. Soc. Agron. 14. 136—52. 1922; ausführl. Ref. vgl. BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 124—25. 1923. Ref. VAGELER.) BERJU.

T. L. Lyon, *Unterackern von Ernterückständen und Nitratbildung im Boden*. Vergleichende Unterss. über den Einfluß verschiedener Bodenbearbeitung auf Salpeterb. im Boden u. Kornerträge zeigten, daß die Fruchtbarkeit eines Bodens durchaus nicht immer parallel mit seinem Salpeterbildungsvermögen geht. (Journ. Amer. Soc. Agron. 14. 97—109. 1922; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 124. 1923. Ref. VAGELER.) BERJU.

H. Scott, *Der Einfluß von Weizenstroh auf die Anhäufung von Nitraten im Boden*. Durch Strohdüngung wurde der Nitratgehalt im Gewächshaus proportional der zugeführten Strohmenge verringert. Starke Herbstdüngung mit Stroh zu Weizen auf dem Felde hielt das Wachstum im folgenden Frühjahr zurück u. erniedrigte den Ertrag außer bei solchen Böden, welche zur Zeit der Strohdüngung höhere Nitratgehalte aufwiesen. 2 t Stroh je Acre bewirkten weder untergebracht noch als Kopfdüngung gegeben einen bemerkbaren Abfall des Nitratgehaltes im kommenden Frühjahr. Gegen Ende des Sommers fand eine beträchtliche Anhäufung von Nitrat statt. (Journ. Amer. Soc. Agron. 13. 233—58. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 125—26. 1923. Ref. VAGELER.) BERJU.

F. T. Schutt und E. A. Smith, *Der Alkaligehalt des Bodens in Beziehung zur Ernte*. Tox. Wrkg. von  $Na_2SO_4$  u.  $MgSO_4$  wurde auf einem Lehmboden bei einem Gehalt von bezw. 0,9 u. 0,273% beobachtet. Auf einem anderen Boden war die Entw. des Weizens bei der Konz. von 0,103% der Sulfate von Na, Mg u. Ca noch gut. Auf einem mit Raygras bestandenen sandigen Lehm war der Bestand bei einem Gehalt von 0,168%  $Na_2CO_3$  gut u. bei 0,227% gering. Bei 0,066%  $Na_2CO_3$  zeigte Hafer noch gutes Gedeihen, kümmernte bei 0,243% u. gedieh nicht mehr bei einem Gehalt von 0,477%. (Roy. Soc. Canada. Proc. and Trans [3] 13. Sect. III. 233—42. 1919; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 172. 1923.) BERJU.

Fred W. Morse, *Beziehungen zwischen Calciumcarbonat, gewissen chemischen Düngerstoffen und der Bodenlösung*. Bei Berührung von  $CaCO_3$  mit Bodenlsg. ist die  $CaCO_3$ -Konz. in dieser abhängig vom Gehalt der Bodenluft an  $CO_2$ , unabhängig von der Menge  $CaCO_3 \cdot Ca_3PO_4$ ,  $CaSO_4$  u.  $(NH_4)_2SO_4$  neben  $CaCO_3$  verringern  $CaCO_3$ -Konz. u. Alkalinität der Bodenlsg.,  $NaNO_3$  u. KCl erhöhen beide. Die  $[H^+]$  der Extrakte aus ungekalkten Böden wurde durch Superphosphat u. KCl wenig beeinflusst, durch  $(NH_4)_2SO_4$  wie bei Ggw. von Al- u. Fe-Sulfat erhöht. Bei Zusatz von  $NaNO_3$  verhielten sich die Extrakte, als ob  $CaCO_3$  zugegen wäre. (Soil science 15. 75—92. 1923; Ber. ges. Physiol. 22. 393. 1924. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

O. Lemmermann und L. Fresenius, *Untersuchungen über das Verhalten von Kalk im Boden*. Bei der Nachprüfung der Unterss. von HAGER (Landw. Jahrb. b.

65. 245; C. 1918. I. 566) wurden die Beobachtungen desselben über die schnelle Bindung des CaO im Boden bestätigt. Beim Behandeln von Böden mit CaCl<sub>2</sub> u. Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> findet ein Basenaustausch statt. Infolge eines bestehenden Gleichgewichtszustandes zwischen der Adsorptionsfähigkeit des Bodens u. der Bindungskraft der CO<sub>2</sub> läßt sich die Adsorptionsverb. von Böden mit Ca(OH)<sub>2</sub> nicht vollständig zerlegen. Der Nachweis einer deutlich in die Erscheinung tretenden aufteilenden Wrkg. des Ca(OH)<sub>2</sub> gelang bei einem von den Vf. untersuchten Boden, bei anderen Böden dagegen nicht. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 3. A. 1—20. Berlin, Landw. Hochsch.) BERJU.

J. E. Neller, *Der Einfluß wachsender Pflanzen auf die Oxydationsprozesse im Boden*. Die Best. der während der Wachstumsperiode stattfindenden CO<sub>2</sub> Entw. ergab, daß die Oxydationsprozesse in den Sandkulturen, denen organ. Substanzen zugegeben worden waren, durch wachsende grüne Pflanzen beschleunigt werden. Die CO<sub>2</sub>-Beträge lagen bei Buchweizen, Felderbsen u. Sojabohnen bezw. 116,5, 70,8 u. 60% höher wie bei den entsprechenden unbepflanzten blinden Verss. Der günstige Einfluß dieser Pflanzen auf die Oxydationskraft des Bodens kann vielleicht auf symbiot. Wechselwrkgg. zurückgeführt werden. (Soil Sci. 13. 139—59. 1922; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 153. 1923 Ref. VOGELER.) BERJU.

L. Casale, *Physikalisch chemische Studien über die Absorptionskraft der Böden und über die Nährstoffaufnahme der Pflanzen aus dem Boden*. Darlegung der kolloidehem. Grundlagen der Bodenabsorption. Die Nährstoffassimilation der Pflanzen kann als eine Folge der Ionenwanderung erklärt werden, welche das Potentialgefälle zwischen dem Ektoplasma der Pflanzenzelle u. den Bodenkolloiden bedingt. Durch Zusatz von Kolloiden, welche die H<sup>+</sup> absorbieren, wird das Auftreten von Säuren in den Nährlegg. verhindert. (Staz. Sper. Agr. Ital. 54. 65 bis 113. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 123—24. 1923.) BERJU.

W. Rudolfs, *Schwefeloxydation in Schwarz-Alkaliböden*. Geringe S-Gaben hatten keinen Einfluß auf die [H<sup>+</sup>], während größere Mengen einen entschiedenen Wechsel hervorriefen. Nach 18 Wochen war der gegebene S in allen Kulturen oxydiert u. Carbonat in Bicarbonat übergeführt. Gerste keimte u. wuchs freudig auf Alkaliböden mit S, doch wurden die Pflanzen stets durch die Salzkruste an der Bodenoberfläche, welche sich bei der Bewässerung der Töpfe löste, abgetötet. (Soil Sci. 13. 215—29. 1922; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 150—51. 1923. Ref. VOGELER.) BERJU.

Thomas D. Hall und J. C. Vogel, *Umwandlung von saurem Phosphat in sauren Böden*. Die Umwandlung von Superphosphat in solchen Böden in assimilierbare Phosphorsäure wird durch Zugabe von Kalkstein nur wenig beeinflusst. (Soil science 15. 367—69. 1923; Ber. ges. Physiol. 22. 393. 1924. Ref. DÖRRIES.) SP.

B. Moore, *Einfluß gewisser Bodenfaktoren auf das Wachstum von drei Sämlingen und auf Weizen*. Unters. der Entw. einiger Sämlinge von Baumpflanzen u. Weizen auf reinem Sandboden, nicht vollkommen zers. Blätterhumus u. auf einem Gemisch beider im Verhältnis von 4:1 Vol.-%. Höhen- u. Wurzelwachstum u. Frischgewicht waren in einem Gemisch von Sand mit 4% Humus am besten, dann folgte die Entw. im reinen Humus u. im großen Abstand im reinen Sand. Durch reichliche Gaben von Ca(OH)<sub>2</sub> hervorgerufene Alkalität wirkte auf alle Bäumchen mit Ausnahme der Zeder sehr ungünstig, u. zwar wirkte die Alkalität schädlicher als die äquivalente Acidität. Weizen wuchs nahezu ebenso gut auf stark gekalktem wie auf nicht gekalktem Boden u. besonders gut auf dem leicht gekalkten Boden. (Ecology 3. 65—83. 1922; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 267. 1923.) BERJU.

G. Rossi, *Vorläufige Mitteilung über die Mikrobentätigkeit im Boden und das mögliche Vorkommen unsichtbarer Keime*. Zur Best. einer unsichtbaren oder ultramikroskop. Flora im Boden wurden die Fll. von Bodenaufschlammungen nach

30 Min. langem Absetzen durch poröse Filterkerzen mittels der GAY-LUSSAC-Pumpe filtriert, um die in der Fl. vermuteten unsichtbaren Keime asept. in Nährlsg. überzuführen. Fäulniserscheinungen, N-Bindung u. N-Entbindung wurden beobachtet. Der filtrierte Bodenaufguß enthielt kein Indol, wohl aber  $\text{NH}_3$  u. Nitrite. Der Vers., aus peptonhaltiger Nährlsg. Indol zu erzeugen, schlug fehl. Derselbe Aufguß unfiltriert erzeugte reichlich Indol. Die sterile Lsg. verursachte keine Zunahme der Nitrite über das gewöhnliche Maß. Die Ergebnisse reichen nicht aus, um die Ggw. unsichtbarer Keime zu widerlegen. (Soil Sci. 12. 409—12. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 126. 1923. Ref. VAGELEB.) BERJU.

E. Bobko, *Eine neue Methode der sterilen Kultur höherer Pflanzen*. Vf. hat eine Methode ausgearbeitet, die die Züchtung mehrerer Pflanzen in einem Gefäß ermöglicht. Die Einrichtung des für diesen Zweck konstruierten Glasapp. wird an Hand von Abbildungen beschrieben. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung, Abt. A. 3. 41—44. Moskau, Landw. Akad.) BERJU.

Fr. Pember und G. E. Adams, *Eine Untersuchung über den Einfluß physikalischer Bodenfaktoren verschiedener chemischer Düngemittel auf das Wachstum der Nelken*. 6 Jahre hindurch in demselben Schlufflehm fortgeführte Troibhaukulturen mit Nelken erbrachten auf den mit natürlichem Dünger gedüngten Böden im Durchschnitt der 6 Jahre die 2,8fache Menge von Blumen 1. u. 2. Qualität als die mit künstlichen Düngemitteln gedüngten Pflanzen. In Landkulturen wurden in vielen Fällen ohne tier. Dünger durch künstliche Düngemittel allein ebenso gute Erträge erzielt wie in den mit Stalldünger gedüngten Böden. (Rhode Island Sta. Bul. 187. 5—94. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 274—75. 1923) BERJU.

Ernat Janisch, *Das Problem der Giftwirkung in der Pflanzenschutzforschung. Ein Beitrag zur angewandten Zellenlehre*. Allgemeine Erörterung auf physikal.-chem. Grundlage. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 61. 10—32.) SP.

Sohandler und Reinhold Meyer, *Zur Bekämpfung der Feldmäuse*. Zur Herst. von Ba-Brot ist Roggen- u. Weizenmehl vorzuziehen. Von den Ba Salzen ist das Carbonat am besten als Mäusegift geeignet; gänzlich unbrauchbar ist das Sulfat u. Chlorid, Melasse, Zuckerreste u. stark riechende Öle eigneten sich nicht zur Herst. von P-Präparaten. Nur Wruckenbrei wurde restlos verzehrt. Im Handel erhältliche P-Pillen waren weniger wirksam als P-Latwerge. Eine Steigerung des P-Gehaltes von 1 auf 5% hatte nur eine schwache Steigerung der Wrkg. zur Folge. Mit Arsenik- u. Schweinfurtergrünlg. vergifteter Weizen wurde nicht angenommen, besser mit diesen vergiftete Kuchen, wobei Uraniagrün dem Arsenik sehr nahe stand; bei letzterem erwies sich ein Giftgehalt von 0,25—0,4% als sicher u. gleichmäßig wirksam. Verss. mit Cu-Präparaten führten zu keinem Erfolg. Bei Verss. mit Strychningetreide wurde Roggen am liebsten von den Mäusen angenommen. Strychninhaltige Wruckenschnitzel eigneten sich ebenso gut wie Giftgetreide. Zur Herst. von Giftgetreide muß das Korn erst vorgequollen u. dann zurückgetrocknet werden, damit es eine möglichst große Giftmenge aufnimmt u. das Gift tief genug eindringt. Zur sicheren Wrkg. ist ein Giftgehalt von 0,5 bis 0,6% Strychnin erforderlich. Uspulun u. Fusariol wirken erst in der 10 bis 15fachen üblichen Beizmenge. Cyanamid u. Dicyanamid sind nicht brauchbar. CS<sub>2</sub> hatte bei Verwendung der dazu bestimmten Kannen immer guten Erfolg. Verss. mit Gips blieben wirkungslos. (Mitt. d. Dtsch. Landw. Ges. 1922. 522; BIED. Zentralblatt f. Agrik. Ch. 52. 183—84 Ref. SCHÄTZLEIN.) BERJU.

W. D. Lynch, C. C. Mc Donnell, J. K. Haywood, A. L. Quaintance und M. B. Waite, *Giftige Metalle auf bespritzten Früchten und Pflanzenteilen*. In einzelnen Fällen wurden verhältnismäßig große Mengen an Blühückständen gefunden. So waren z. B. zurückgeblieben in Millionsteln der ursprünglichen Masse bei Pfirsichen As 0,02—0,94, Pb 0,3—2,6; Preiselbeeren As 0,09—3,90, Pb 0,6—19,1,

Cu 1,0—3,3; Sellerieblättern Cu 2,1—258,1; ganzen Weintrauben As 0,02—7,10, Pb 0,3—17,6, Cu 0,3—6,4. Durch Schälern werden alle Brührückstände entfernt. Aus den mitgeteilten Ergebnissen wird gefolgert, daß nur wenig Rückstand aus den benutzten Brühen auf Früchten u. Pflanzenteilen zur Erntezeit zurückbleibt, wenn das Bespritzen nach den Vorschriften der Bureau of Entomologie u. Plant Industry geschieht. (U. S. Dep. of Agric. Bull. 1027. 1922; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 251—53. 1923. Ref. PABST.) BERJU.

**E. W. Sheets** und **R. H. Tuckwiller**, *Wirkung des Winterfutters auf den Weidegewinn der Kälber*. Nach durchschnittlich 168 Tage langem Weidegange erhielten von den in 3 gleichartige Gruppen eingeteilten Kälbern während der Winterperiode die Kälber der Gruppe 1 je eine durchschnittliche tägliche Ration von 12,3 Pfd. Maissilage, 3,9 Pfd. Raygrasheu u. 0,6 Pfd. Baumwollsaatmehl u. hatten eine durchschnittliche Gesamtwinterzunahme von 55 Pfd.; bei Gruppe 2, die 12,3 Pfd. Maissilage u. 4,9 Pfd. Kleeheu erhielten, eine Zunahme von 46 Pfd., bei Gruppe 3 eine solche von 98 Pfd. bei einer Gabe von 9,2 Pfd. Mischheu ( $\frac{1}{2}$ , Timotee u.  $\frac{1}{2}$  Klee) u. 2,6 Pfd. einer Mischung, die zu 3 Teilen aus Mais, 1 Teil aus Kleie u. 1 Teil aus Leinsaatmehl bestand. Die durchschnittliche Gesamt-Winter- u. Sommerzunahme betrug in den 3 Gruppen 248, 238 u. 230 Pfd. Es wird ausgeführt, daß beim Überwintern der Kälber 4,9 Pfd. Kleeheu prakt. gleichwertig seien 3,9 Pfd. Raygrasheu u. 0,6 Pfd. Baumwollsaatmehl als Zusatz zur Maissilage. (U. S. Dep. of Agr. Bull. 1042. 9. 1922; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 135—36. 1923. Ref. PABST.) BERJU.

**C. Crawther** und **H. E. Woodmann**, *Eine Studie über den Stickstoffumsatz bei der milchgebenden Kuh*. Um den mit dem Kalben verbundenen N-Verlust auszugleichen, mußte der Kuh das 2—3fache des N, den sie in der Milch ausscheidet, derjenigen Menge zugefügt werden, welche von einer trockenstehenden Kuh zur Erhaltung des N-Gleichgewichts verlangt wird. (Journ. Agricult. Science (England) 12. 40. 1922; BIED. Zentralblatt f. Agrik. Ch. 52. 260—61. 1923. Ref. PABST.) BERJU.

**C. W. Mc Campbell** und **H. B. Winchester**, *Viehfütterungsversuche 1920—1921*. Bei einem Fütterungsvers. mit Stieren wurden verschiedene Arten von Maissilage bezgl. ihres Nährwertes verglichen. Näheres vgl. Original. (Kansas Sta. Circ. 92. 13. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 261—62. 1923. Ref. PABST.) BERJU.

**Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G.**, *Zweigniederlassung Mannheim* (Erfinder: Paul Wöhler und Friedrich Rüsberg), Mannheim, *Aufschließen von Rohphosphaten* oder solche enthaltenden Mischungen mit gasförmiger HCl, dad. gek., daß die Einw. des Gases auf das phosphorsäurehaltige Gut in den bekannten zur Absorption von Chlorgasen nach dem Deaconverf. benutzten Zylindergefäßen stattfindet, wobei man gegebenenfalls die zum Aufschluß notwendige Menge W. stetig oder unetig, zweckmäßig an verschiedenen Stellen der Vorr. zuführt. — Durch die Benutzung der Vorr. gestaltet sich das Verf. besonders einfach. (D. R. P. 390193 Kl. 16 vom 25/1. 1921, ausg. 14/2. 1924.) KÜHLING.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: **Hanns Carstens**, Leverkusen, und **Christian Hansen**, Wiesdorf b. Köln, *Pflanzenschutzmittel*. (A. P. 1457652 vom 8/8. 1921, ausg. 5/6. 1923. — C. 1923. II. 1025.) SCHOTTLÄNDER.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**Arthur B. Parsons**, *Die Untersuchungen der Mesabi-Eisen-Gesellschaft*. Beschreibung des V. u. der Gewinnung der Erze am Superiorsee. (Engin. Mining Journ.-Press 117. 157—64.) FRANCKENSTEIN.

Heinrich Gröber, *Zur Theorie und Berechnung der Winderhitzer*. Vf. führt einige Zahlenbeispiele an, die die Wärmespeicherung, d. h. das Eindringen der Wärme in den Stein sowie das Zurückfließen u. den Wärmetübergang von den Heizgasen an die Oberfläche der Steine u. von dieser wieder an den Wind erläutern. (Stahl u. Eisen 44. 33—39. Spandau.)

FRANCKENSTEIN.

N. H. Gellert, *Die Entfernung von Staub aus Hochofengasen*. Zus. u. Heizwert der rohen u. gereinigten Hochofengase. Wirtschaftliche Vorteile der trockenen u. besonders elektr. Reinigung u. Beschreibung einer Anlage. (Iron Age 113. 422 bis 425. Philadelphia.)

FRANCKENSTEIN.

G. H. Zirker, *Einige Betriebsergebnisse von Eisenschmelzen in einem tiegellosen Schmelzofen mit Ölföherung (Bauart Hetsch)*. Der unter Beifügung von Betriebsergebnissen beschriebene Schmelzofen zeigt gegenüber Öfen mit anderen Brennstoffen große Vorteile. Der Brennstoffverbrauch ist bedeutend geringer, die Verbrennungsluft kühlt einerseits das Mauerwerk u. wird andererseits vorgewärmt, die Feuergase haben dauernd die gleiche Zus. u. die Temp. ist stets konstant, außerdem wird ein sauberes Arbeiten ermöglicht. (Gießereiztg. 21. 41—45. Charlottenburg.)

FRANCKENSTEIN.

Otto Brandt, *Über Abgasausnutzung bei metallurgischen Öfen*. Die für diese Zwecke konstruierten (vgl. auch C. 1923. IV. 818. 903) Anlagen der „Abwärmeausnutzung u. Saugzug G. m. b. H.“ in Berlin werden besprochen. (Gießereiztg. 21. 46—50. Charlottenburg.)

FRANCKENSTEIN.

F. P. Coffin, *Staubkohle in der Eisen- und Stahl-Industrie*. Am besten eignet sich Staubkohle mit einem möglichst hohen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (nicht unter 32%) u. mit nicht mehr als 8% Asche. Das Mahlen muß so weit geführt werden, daß ca. 97% durch ein 100 Maschensieb gehen. Auf diese Art wird eine vollständige Verbrennung erreicht, ehe die Flamme das Bad bestreicht, u. außerdem wird der S zu SO<sub>2</sub> völlig verbrannt. Die Vorzüge der Staubföherung werden angeführt. (Chem. Metallurg. Engineering 25. 971—73. 1921. Schenectady [N. Y.], General Electric Co.)

FRANCKENSTEIN.

G. Bulle, *Beurteilung der metallurgischen Prozesse beim Thomasverfahren nach den Flammgasen*. Die Zus. der Abgase gibt ein ziemlich klares Bild über die Vorgänge beim Siemens-Martin- u. Thomasverf. Aus dem O<sub>2</sub> läßt sich die Windmenge berechnen, welche chem. unwirksam durch die Birne strömt u. damit Verluste herbeiführt; aus dem CO-Gehalt ist zu ermitteln, wieviel C halbenutzt entweicht, u. aus der Abgasmenge u. der Gaszus. kann man die O<sub>2</sub>-Menge finden, welche vom Bade verschluckt ist, um SiO<sub>2</sub>, FeO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> usw. zu bilden. Hieraus ist dann der Eisenabbrand zu ermitteln. (Stahl u. Eisen 44. 9—14. Düsseldorf.)

FRANCKENSTEIN.

Swoboda (Böhler-Stahlwerke A.-G.), *Österreichische Normen der chemischen Analyse von Metallen. Analyse von Flußstahl, Schweißstahl oder Puddelstahl*. (Vgl. Österr. Chem.-Ztg. 26. 15; C. 1923. II. 944.) Systemat. Zusammenstellung. (Österr. Chem.-Ztg. 27. 39—42.)

JUNG.

—, *Erfahrungen mit Aluminium in der chemischen Industrie*. Ergebnisse einer Rundfrage der Beratungsstelle des Metallwirtschaftsbundes. (Chem.-Ztg. 48. 65—66. 90—92.)

JUNG.

Paul T. Bruhl und Fred C. Bond, *Flotation der Konzentrate mittels starker Cyanlösungen*. Die Flotationsverss. wurden mit Lsgg. vorgenommen, die 0,5—5,25% KCN enthielten. Die Extraktion schwankte zwischen 32 u. 96%, Ag, die beste Extraktion ergab 95%. Au. Der Verbrauch an KCN pro t Konzentrat betrug 40 bis 60 Pfund. (Engin. Mining Journ.-Press 117. 164.)

FRANCKENSTEIN.

Paul D. Merica, *Legierung von Gußeisen und Nickel*. Ni bildet keine Carbide, sondern es löst sich in dem Ferrit des Fe. Ist gebundener C vorhanden, so ist

dieser bei 1–5% Ni von feinem Gefüge u. mehr dem Sorbit als dem Pearlit ähnlich u. daher härter. Auf diese Art kann Ni sowohl weichmachend, als auch härtend auf das Fe wirken. Bei niedrigem C-Gehalt macht Ni das Fe noch weicher, während bei 0,3–0,8% C die härtende Wrkg. von Ni vorherrschend ist. Vgl. beschreibt weiter die Herst. der Ni-Legierungen u. ihre Verwendung. (Foundry 52. 131–33.)

FRANCKENSTEIN.

—, *Kontraktion von leichten Aluminium-Legierungen.* Unter Anführung einer Reihe von Al-Legierungen werden die Linear-Kontraktionen bei 700–900° angegeben. (Foundry 52. Beilagen Nr. 509 u. 1924.)

FRANCKENSTEIN.

M. Jaroslaw Šafránek, *Magnetisierbarkeit der Nickel-Chrom-Legierungen oberhalb des Curie-Punktes.* (Rev. de Metallurgie 21. 87–110. Straßburg, Univ. — C. 1924. I. 1707.)

BEHRENDT.

Georg Eger, *Fortschritte in der Scheidung edelmetallhaltiger Legierungen.* Zusammenfassende Darst. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 137–44. Charlottenburg.)

J. Alex Gardner, *Geschmolzene Bohr- und Drehspäne.* Die Späne werden mit einem dünnen Brei von Lehm (ca. 6,5% Lehm) angerührt, darauf mit einem Druck von 100–150 t in einer Brikettiermaschine brikettiert u. hierauf ca. 12 Std. im Kerntrocknen getrocknet. Die Briketts sind dann so hart, daß sie nicht mehr zerbrechen. In diesem Zustande kommen sie in den Kupolofen. Das aus den Briketts erhaltene Fe zeigt sehr gute Eigenschaften. (Foundry 52. 153 bis 156.)

FRANCKENSTEIN.

Paul Böhnke, *Gelben und Bläuen von Eisen- und Stahlteilen.* Nach gehöriger Säuberung in Scheuer- oder Rolltrommeln bezw. Erzeugung von Hochglanzpolitur werden die Gegenstände in den Blautrommeln erhitzt. (Metall 1924. 13.)

Robert J. Mc Kay, *Einwirkung von saurem Grubenwasser auf korrosionsbeständige Metalle.* Es ergab sich bei Verss., welche durch Behandlung von Monel-Metall, nicht rostendem Stahl u. anderen Legierungen mit verschiedenen Grubenwassern vorgenommen wurden, daß außer der freien S die Fe-Ionen u. andere Einflüsse die Korrosion bewirken. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 228 bis 229.)

FRANCKENSTEIN.

C. Kenneth Tinkler und Helen Masters, *Die Angreifbarkeit von Kochgeschirr aus Aluminium.* Das Schwärzen solcher Geräte beim Gebrauche durch die Einw. von schwachalkal. W. oder Speisen beruht auf der Ggw. von Unreinigkeiten im Al, hauptsächlich von Fe, die nach Entfernung äußerst geringer Mengen Al freigelegt werden. Durch Säuren wird die Schwärzung wieder entfernt, ebenso durch Einw. stärkerer Alkalien, die durch die heftigere Einw. auf das Al die Verunreinigungen lockern u. sie mechan. entfernen. Indem man in den Al-Geschirren eine Leg. von  $\text{KHCrO}_4$  kocht, kann man die Schwärzung des Al beim nachherigen Gebrauche verhindern; allerdings ist diese Wrkg. nur vorübergehend. Auch Kolloide scheinen nach FRIEND (Journ. Chem. Soc. London 121. 466; C. 1922. I. 1358) eine Schutzwrkg. auszuüben. (Vgl. auch SELIGMAN u. WILLIAMS, Metal Ind. [New York] 21. 61; C. 1923. II. 1026.) (Analyst 49. 30–32. Kensington, W. 8.)

RHLE.

Victor Pfersdorff, Hayingen, Lothringen, *Härtung von Metallpanzerungen,* wobei dem Metall ein pulverförmiges oder körniges Härtemittel, wie Korund oder Karborundum, mechan. einverleibt wird, dad. gek., daß das Härtemittel auf dem Metallpanzer schichtförmig ausgebreitet u. zur B. einer verstärkenden Schutzschicht eingepreßt wird. — Das Verf. ist besonders wertvoll für Stücke aus Al, Aluminiumbronze, Nickelstahl u. dgl. Derartig gepanzerte Stücke können z. B. bei Flugzeugen verwendet werden. (D. R. P. 391144 Kl. 18c vom 22/2. 1922, ausg. 29/2. 1924. F. Prior. 24/8. 1921.)

KÜHLING.

**Georg Mars**, Budapest-Csepel, *Ununterbrochene Erzeugung von Eisenschwamm aus Ers-Kohle-Gemischen*, durch die Wrkg. h. reduzierender Gase, die im Gleichstrom den Möller durchziehen, 1. dad. gek., daß die h. reduzierenden Gase in der Mischung selbst durch hindurchgeleitete Luft oder hochehitze Verbrennungsgase gebildet werden. — 2. dad. gek., daß die Verbrennungsgase des zur Verschmelzung des gewonnenen Eisenschwammes dienenden Ofens im Gleichstrom durch das Er-Kohle-Gemisch geschickt u. nach ihrer Veränderung durch den Möllerkohlenstoff, der auf die CO<sub>2</sub> kohlenoxydbildend wirkt, u. durch den Ersatzsauerstoff, der kohlen-säurebildend auf das CO wirkt, als Gichtgas zur Vorwärmung der Verbrennungsluft des Schmelzofens in den Gitterkammern des letzteren verbrannt werden. — Schwamm u. Gichtgase verlassen den Ofen unten mit gleicher Temp., so daß der Schwamm vorgewärmt in den Schmelzofen gebracht werden kann. (D. R. P. 390938 Kl. 18a vom 6/10. 1922, ausg. 25/2. 1924.) KÜHLING.

**W. Flohr**, Württemberg, *Veredeln von Eisen und Stahl*. Das auf Rotglut erhitze Fe bezw. Stahl wird mit einer Mischung von Fe(CN)<sub>6</sub>K<sub>3</sub>, Fe(CN)<sub>6</sub>K<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oder K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, u. gepulverter Holzkohle behandelt u. gegebenenfalls im Anschluß daran gehärtet. (Schwed. P. 54711 vom 22/5. 1919, ausg. 6/6. 1923. D. Prior. 14/5. 1919.) KÜHLING.

**Höganäs-Billesholms Aktiebolag**, Helsingborg (Erfinder: S. E. Steurin), *Herstellung von Aluminium*. Auf elektrotherm. Wege hergestelltes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird mit Kryolith oder einer kryolithhaltigen Mischung zusammengeschmolzen u. die Schmelze elektrolysiert. Die anzuwendende Temp. muß höher sein als bei Verwendung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches auf nassem Wege gewonnen war. (Schwed. P. 54221 vom 28/2. 1921, ausg. 6/6. 1923.) KÜHLING.

**Albert William Hahn**, New York, *Cyanidverfahren*. Man gibt zu der ein Edelmetall enthaltenden Leg. Zn u. ein auf letzteres unter B. von H<sub>2</sub> wirkendes, sowie die Fällung des Edelmetalls herbeiführendes Mittel. (Can. P. 233802 vom 25/6. 1921, ausg. 28/8. 1923.) KAUSCH.

**Fritz Seelig**, Berlin, *Verblasen von Legierungen mit leichtfl. u. leichtoxydablen Komponenten*, dad. gek., daß das Verblasen mit durch die Konvertergase erhittem Wind durchgeführt wird. — Das Anwärmen der Birne erfolgt in verhältnismäßig kurzer Zeit u. mit geringem Brennstoffverbrauch, die Schlackenmenge ist gering u. die Lebensdauer des Konverters deshalb groß, Einfrieren der Beschickung ist ausgeschlossen. (D. R. P. 390284 Kl. 40b vom 4/6. 1922, ausg. 16/2. 1924.) KÜHL.

**Aluminium Company of America**, V. St. A., *Überzüge auf Aluminium und Aluminiumlegierungen*. (F. P. 564373 vom 27/3. 1923, ausg. 28/12. 1923. A. Priorr. 3/4. u. 8/5. 1922; 7/3. 1923. — C. 1923. IV. 289. 328.) KÜHLING.

## IX. Organische Präparate.

**Compagnie de Béthune**, Bully-les-Mines, Pas-de-Calais, Frankreich, *Äthylalkohol und Ammoniumsulfat*. Kurses Ref. nach E. P. 197315; C. 1923. IV. 536. Nachzutragen ist folgendes: Das Verf. kann bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck oder sogar im Vakuum ausgeführt werden. Da die Rk. exotherm verläuft, ist äußere Wärmezufuhr entbehrlich. Der gewonnene A. ist vollständig neutral u. hochgrädig. (F. P. 550988 vom 4/5. 1922, ausg. 24/3. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Compagnie de Béthune**, Bully-les-Mines, Pas-de-Calais, Frankreich, *Äthylschwefelsäure*. (F. P. 552651 vom 8/6. 1922, ausg. 4/5. 1923. — C. 1923. IV. 590.) SCHOTTLÄNDER.

**The Shawinigan Water & Power Co**, Montreal (Canada), *Verfahren zur Umwandlung von Äthylidenacetat in Essigsäureanhydrid und Acetaldehyd*. Äthylidenacetat wird in Ggw. von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Katalysator erhitzt. — Man verwendet gewöhnliche hochkonz. oder dickfl. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, die auf einmal oder absatzweise während der

Rk. zugesetzt werden kann, in einer Höchstmenge bis zu 5%. Vorteilhaft arbeitet man bei gewöhnlichem Druck u. Temp. zwischen 100 u. 170° in einem mit Rektifikationskolonne versehenen Gefäß. Die in einen Kondensator endende Rektifikationskolonne dient zur Abführung des  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , um Rückbildung von Äthylidenacetat zu verhindern. Die anderen Prodd. der Rk. fließen nach dem Reaktionsgefäß zurück. Das *Essigsäureanhydrid* kann auch dampfförmig entfernt werden. Bei dem Verf. wird die B. teurer Zersetzungsprodd. vermieden u. im Vergleich zu früher benutzten Katalysatoren, wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{NH}_4$ -Persulfat, die B. von  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  verringert. (Schwz. P. 100178 vom 24/3. 1922, ausg. 16/7. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

**Diamalt-Aktiengesellschaft**, übert. von: Ludwig Graf und Ernst Jacoby, München, *Herstellung von Zuckersäure und Weinsäure durch Oxydation von Kohlenhydraten* in geeigneter, insbesondere schwefelsaurer Lsg., dad. gek., daß man die Oxydation bei Ggw. von aus Metallen, Metalloxyden oder Metallsalzen oder deren Gemischen bestehenden Katalysatoren bei erhöhter Temp., etwa 95° u. zweckmäßig auch darüber, vornimmt. — Als Katalysatoren sind besonders Mo u. Hg, sowie Edelmetalle, vor allem Pt, als Oxydationsmittel  $\text{HNO}_3$  oder Oxyde des N<sub>3</sub>, gegebenenfalls in Ggw. von  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$  oder Luft, geeignet. Die bei der Oxydation entweichenden nitrosen Gase werden in kontinuierlichem Kreislauf entweder für sich allein oder in Verb. mit  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$  oder Luft von neuem nutzbar gemacht. Als Kohlenhydrate eignen sich die bei der Oxydation Zuckersäure liefernden, besonders Stärke, Glucose, Maltose, Rohrzucker. Durch die Anwendung von Katalysatoren wird sowohl die Ansbeute an Zucker- u. Weinsäure erhöht, als auch eine Ersparnis an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HNO}_3$  erzielt. Beispiele für die Oxydation von mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ver-zuckerter Stärke durch  $\text{HNO}_3$ , D. 1,4, in Ggw. von Mo-Oxyd als Katalysator bei 95–100° zu *Zuckersäure*, sowie mit  $\text{HNO}_3$ , D. 1,4, in Ggw. von metall. Hg oder von  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  zu *Weinsäure* u. *Zuckersäure* sind angegeben. Als Nebenprod. entstehen geringe Mengen *Oxalsäure*. Die Zuckersäure wird als saures K-Salz bzw. als Ca- oder Ba-Salz, die Weinsäure als K-Ditartrat oder als Ba-Salz abgeschieden. (Can. P. 233734 vom 25/8. 1917, ausg. 21/8. 1923. Oe. P. 89263 vom 14/12. 1916, ausg. 25/8. 1922. D. Prior. 4/8. 1916.)

SCHOTTLÄNDER.

**Foord von Biobowsky**, Glendale, Calif., *Synthese von Alkalicyaniden*. (Can. P. 233845 vom 20/2. 1922, ausg. 28/8. 1923. — C. 1924. I. 709.)

KAUSCH.

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Phosphorsäure-arylester*. (E. P. 203820 vom 27/6. 1922, ausg. 11/10. 1923. — C. 1923. II. 915.)

SCHOTTLÄNDER.

**Pierre Alexandre Barbet**, Paris, *Benzolmonosulfosäure*. (A. P. 1459081 vom 23/4. 1917, ausg. 19/6. 1923. — C. 1922. II. 1055 [D. R. P. 341074].) SCHOTTL.

**British Dyestuffs Corporation, Limited**, übert. von: Max Wyler, Blackley, Manchester, England, *Phenylglycin und dessen Derivate*. (A. P. 1467598 vom 10/10. 1922, ausg. 11/9. 1923. — C. 1923. IV. 663 [E. P. 188933].) SCHOTTLÄNDER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, übert. von: Guillaume de Montmollin, Josef Spieler und Gérald Bonhôte, Basel (Schweiz), *Derivate der 1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure*. (A. P. 1453659 vom 4/4. 1922, ausg. 1/5. 1923. — C. 1923. IV. 593 [D. R. P. 373736, Schwz. P. 98311].)

SCHOTTLÄNDER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel (Schweiz), *Aryloxy-naphthylketone*. (E. P. 203824 vom 30/6. 1922, ausg. 11/10. 1923. Schwz. PP. 100351, 100352, 100353, 100354, 100355, 100356, 100357, 100358, 100359, 100360, 100361, 100362 vom 24/9. 1921, ausg. 16/7. 1923. Zuss. zu Schwz. P. 98559; C. 1923. IV. 593. — C. 1923. IV. 594 [F. P. 553342].) SCHOTTLÄNDER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel (Schweiz), *4-Oxynaphthalin-1-arylketone*. Zu den Beff nach D. R. P. 378909 u. F. P. 553342; C. 1923.

IV. 593. 594 ist folgendes nachzutragen: Das durch Abspaltung von CO<sub>2</sub> aus der 4-Oxynaphthalin-1,2'-chlorphenylketon-3-carbonsäure erhaltliche 4-Oxynaphthalin-1,2'-chlorphenylketon schm. aus CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H umgel. bei 216° u. ist in NaOH mit gelber Farbe l. — 4-Oxynaphthalin-1,4'-chlorphenylketon, F. 210°, u. 4-Oxynaphthalin-1,2',4'-dichlorphenylketon, F. 222°, werden in analoger Weise aus den entsprechenden 3-Carbonsäuren gewonnen. (Schwz. PP. 100 366, 100 367, 100 368, 100 369, 100 370, 100 371 vom 11/2. 1922, ausg. 16/7. 1923. Zuss. zu Schwz. P. 99 520; C. 1924. I. 446.)

SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), Herstellung eines Aryloxynaphthylketons, dad. gek., daß man auf 1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure Benzotrichlorid in Ggw. von Alkalien einwirken läßt. — Z. B. wird das Na-Salz der 1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure in wss. NaOH gel. u. bei 70° allmählich mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CCl<sub>3</sub> versetzt. Ist das Chlorid verschwunden, wird angesäuert u. die 2-Phenylketon-1-oxynaphthalin-4-sulfosäure durch Umlösen des Na-Salzes gereinigt. Das Prod. ist ident. mit der nach dem Verf. des D. R. P. 378908 (C. 1923. IV. 593) erhaltlichen Oxyketonsulfosäure. (Schwz. P. 101 402 vom 27/4. 1923, ausg. 17/9. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Rezsö Benkő, Budapest, Ungarn, Lösliche Derivate des Hexamethylen-tetramin-jodids. (Can. P. 233 706 vom 1/4. 1921, ausg. 21/8. 1923. — C. 1923. IV. 595.)

SCHOTTLÄNDER.

Emil Starkenstein, Prag, Tschechoslowakei, Verbindung aus Diäthylbarbitursäure und 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon. (A. P. 1459347 vom 22/1. 1921, ausg. 19/6. 1923. — C. 1923. IV. 693 [F. P. 548902].) SCHOTTLÄNDER.

Fritz Quade, Berlin, Wasserlösliche Verbindungen der Diäthylbarbitursäure und ihrer Homologen. (A. P. 1461831 vom 9/11. 1921, ausg. 17/7. 1923. — C. 1923. II. 998 [E. P. 190 286].) 1923. IV. 726 [Schwz. P. 99 156].) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, Verbindungen aus Dialkylbarbitursäuren und 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon. Bei dem Verf. des Hauptpatents läßt sich die Diäthylbarbitursäure durch andere Dialkylbarbitursäuren ersetzen. — Die krystallin. Verb. werden ebenfalls durch Zusammenschmelzen der Komponenten gewonnen. Sie sind gelbgefärbt, l. in W., besonders in h., in A., Ä. u. Aceton u. wirken stark analget. Verb. aus Dipropylbarbitursäure u. Phenyl-dimethyl-dimethylaminopyrazolon, F. 82–86°. — Verb. aus Phenyläthylbarbitursäure u. Phenyl-dimethyl-dimethylaminopyrazolon, F. 106–120°. — Verb. aus Diallylbarbitursäure u. Phenyl-dimethyl-dimethylaminopyrazolon, F. 85–88°. (E. P. 198 379 vom 28/5. 1923, ausg. 25/7. 1923. D. Prior. 29/5. 1922. Zus. zu E. P. 158 558; C. 1921. II. 1039.)

SCHOTTLÄNDER.

Édouard Layraud, Paris, Am Kohlenstoff unsymmetrisch dialkylierte Barbitursäuren. Ag-Verb. von Monoalkylbarbitursäuren werden mit Alkyljodiden behandelt. — Die Ag-Verb. erhält man durch Einw. von ammoniakal. AgNO<sub>3</sub> auf die ammoniakal. Lsg. der betreffenden Monoalkylbarbitursäure. Z. B. wird das Ag-Salz der Monoäthylbarbitursäure mit n-Butyljodid u. Butylalkohol unter Druck auf 150° erbitzt. Aus der erkalteten, vom AgJ befreiten Lsg. wird der A. abdest. u. der Rückstand aus A. umkrystallisiert. Die n-Butyläthylbarbitursäure, F. 126 bis 127°, ist wl. in W. (ca. 4,3 Tle. in 1000 Tln. W.), sl. in A. Man kann sie auch durch Kondensation von n-Butyläthylmalonsäurediäthylester, Kp. 244–248°, mit Harnstoff in Ggw. von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> erhalten. — Die durch Einw. von Allyljodid auf das Ag-Salz der n-Butylbarbitursäure erhaltliche n-Butylallylbarbitursäure, aus verd. A. Krystalle, F. 118°, ist ebenfalls wl. in W. Die Na-Salze der dialkylierten Säuren sind in W. ll. (F. P. 546 997 vom 4/2. 1921, ausg. 28/11. 1922.) SCHOTTL.

Édouard Layraud, Paris, Am Kohlenstoff unsymmetrisch dialkylierte Barbitursäuren und deren Salze. Kurzes Ref. nach E. P. 191 008; C. 1923. II. 963. Nach-

zutragen ist folgendes: *Isobutyläthylbarbitursäure* aus verd. A. oder W. Krystalle, F. 173—174°. — *Isoamyläthylbarbitursäure* aus W. Krystalle, F. 154—155°. — *n-Butylpropylbarbitursäure* aus W. Krystalle, F. 153°. — *Isobutylpropylbarbitursäure*, F. 164—165°. — *Isoamylpropylbarbitursäure*, F. 134°. — Die *Piperazinsalze* der dialkylierten Barbitursäuren enthalten auf je 1 Mol. Säure 1 Mol. der Base, sind ll. in W. u. in wss. Lsg. beständig, sowie ohne Ätzwirk. *Piperazinsalz* der *n-Butyläthylbarbitursäure*, F. 150—155°. — *Isobutyläthylbarbitursäures Piperazin*, Nadeln, in 15—20 Teilen W. von 15° l. (F. P. 26209 vom 31/12. 1921, ausg. 5/9. 1923. Zus. zu F. P. 546997; vorst. Ref.)

SCOTTLÄNDER.

The Hoffmann-La Roche Chemical Works, New York, V. St. A., übert. von: Ernst Preiswerk Basel (Schweiz), *Leicht und neutral lösliche Doppelverbindungen des 1-Allyl-3,7-dimethylxanthins*. (A. P. 1455264 vom 9/6. 1921, ausg. 15. 5. 1923. — C. 1923. IV. 665 [Oe. P. 92408].)

SCOTTLÄNDER.

Vereinigte Chinifabriken Zimmer & Co. G. m. b. H., übert. von: Heinrich Thron, Frankfurt a. M., *O-Alkylderivate der Hydrocupreins*. (A. P. 1458670 vom 9/4. 1921, ausg. 12/6. 1923. — C. 1922. IV. 840.)

SCOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung einer in der Seitenkette substituierten Chininquecksilberverbindung*. Chinin oder dessen Salze werden mit H<sub>2</sub>O behandelt. — Z. B. gibt man zu einer wss. Lsg. von Chinindisulfat eine wss. Suspension von HgO u. schüttelt bei 20—30°, wobei das Oxyd gel. wird. Beim Eingießen der Reaktionslg. in A. fällt das *Disulfat des mercurierten Chinins* aus. Es ist ident. mit der aus Hg Acetat u. dem Chininsalz nach dem Verf. des Hauptpatents erhaltlichen Verb. (Schwz. P. 100410 vom 2/10. 1922, ausg. 16/7. 1923. D. Prior. 19/10. 1921. Zus. zu Schwz. P. 90805; C. 1922. IV. 712.)

SCOTTLÄNDER.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Ewald Fonrobert, C. D. Harries und das Problem „Kautschuk“. Zusammenfassender Bericht über die Harriesschen Arbeiten über Kautschuk. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 113—16. Wiesbaden.)

JUNG.

Camillo Pelizzola, *Koagulation von Hevealatex durch organische Basen*. Die Verss. zeitigten das Ergebnis, daß  $\alpha$ -Phenyldiguand, Pyridin, Phenylhydrazin, Anilin, Methyl- u. Dimethylanilin, m-Toluidin u. Benzylamin sehr energ. Koagulationsmittel für Latex sind, weniger wirksam war Piperidin, wirkungslos Äthylamin, Methylamin u. Urotropin. Die Wrkg. beruht auf der Koagulierung der Proteine, welche im Latex emulgierend wirken. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 6. 10—11. Mailand.)

GRIMME.

H. C. Young, *Einige mechanische Probleme in der Gummiindustrie*. (Caoutchouc et Guttapercha 20. 11979—81. 1923. — C. 1923. II. 1155.)

PIECK.

L. Macré, *Die Behandlung von Pulvern in der Industrie des Kautschuks und verwandter Produkte*. Besprochen wird Handhabung, Aufbewahrung, Trocknung, Sieben u. Einteilen nach Feinheit, Wägen, Einführung in die Mischungen. Einige App. werden an Abbildungen erläutert. (Caoutchouc et Guttapercha 20. 11977 bis 11979. 1923.)

PIECK.

William Beach Pratt und John B. Tuttle, *Die Bedeutung von dispergiertem Gummi*. (Vgl. TUTTLE, India Rubber World 67. 213. 291. 68. 483. 69. 219; C. 1923. IV. 498.) Neuerdings können Gummidisersionen hergestellt werden ohne jegliches organ. Lösungsm. Selbst Dispersionen bis zu 75% Gummigehalt sind unbegrenzt mit W. verdünnbar. Dispersionen von Gummimischungen sind haltbarer, wenn sie direkt aus der auf der Walze hergestellten Mischung gewonnen werden. Werden Gummi u. Füllmittel jedes für sich dispergiert u. dann zusammengegeben, so scheiden sich die Füllmittel leichter wieder aus. Latex hat gegenüber den Dis-

persionen den manchmal in Betracht zu ziehenden Vorzug, die Serum-Bestandteile zu enthalten. Dagegen kann man den Dispersionen Pigmente in beliebigen Mengen zusetzen, ohne daß Koagulation eintritt, während Latex auf Zusatz der geringsten Menge Ruß u. etwas größerer Mengen ZnO koaguliert. Auch Öle, Wachse, Faktis, können den Dispersionen bequem zugesetzt werden, was beim Latex größte Schwierigkeiten bereitet. Mischungen mit nur 18% Gummi lassen sich dispergieren, während im Latex die Füllmittel bei einem Gummigehalt unter 50% Koagulation hervorrufen. (India Rubber Journ. 67. 191—93.) PIECK.

Sidney A. Brazier, *Das Altern von Gummi*. (Vgl. India Rubber Journ. 65. 183; C. 1923. II. 756) Als Methoden zur künstlichen Alterung kommen in Frage Bestrahlung der zu prüfenden Muster mit einer Quecksilberlampe, Oxydation auf chem. Wege, Erhitzen in geeigneten Öfen auf 60—80° u. Best. der physikal. Eigenschaften. Die O-Aufnahme ist ziemlich unabhängig vom Heizungsgrad der Muster, aber das Tempo der O-Absorption ist proportional dem Maß der Alterung. Je länger die Vulkanisationszeit, desto schneller die O-Absorption. Während der Alterung setzt nicht nur eine Oxydation ein, sondern es läßt sich mkr. eine ständige Abnahme von S feststellen. Z. T. rührt diese her von einer Erhöhung der Vulkanisationskoeffizienten, z. T. aber wandert der S an die Oberfläche, wo er dann verdampft. Die meisten jetzt verwendeten Füllmittel beeinflussen die Alterung nicht. Zu vermeiden sind Mennige, Manganoxyd, Cu-Verbb., bas. Chromate, u. U. auch Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Infolge ihrer Lichtundurchlässigkeit geben manche Füllmittel einen guten Schutz gegen Lichtstrisse. Ob ZnO oder Ruß in der Beziehung wirksamer ist, bleibt eine Streitfrage. Als sogen. Konservierungsmittel kommen in Frage 1. Weichmachungsmittel wie Öle, Paraffin u. a., die aber gewöhnlich ihren Zweck absolut verfehlen, da sie den Kautschuk zwar vor dem Weich- u. Brüchigwerden schützen, aber gerade dadurch Festigkeit u. Abnutzungswiderstand herabsetzen; 2. Stoffe, die die Oxydation verhindern, wie z. B. *Hydrochinon*, *Pyrogallol*, *Aminophenole*, *Naphthole*. Auch H<sub>2</sub>O- u. Petroleumdämpfe wirken konservierend. Einen Schutz gegen die zerstörende Wrkg. der Nachvulkanisation gibt es noch nicht. (India Rubber Journ. 67. 193—98.) PIECK.

H. Feuchter, *Beiträge zur Kenntnis des Vulkanisationsproblems. Die kolloide Zustandsänderung des Kautschuks durch Schwefelvulkanisation und durch Magnesia usta als Vulkanisationsbeschleuniger*. Der Kautschuk in seiner Form als Rohgummi oder Gummimischung, als Vulkanisat oder Regenerat, besteht aus einem kolloiden System disperser Phasen, u. der Vulkanisationsprozeß, als kolloid-physikal. Vorgang, aus einem heterogenen System nebeneinander verlaufender kolloidchem. Rkk. dieser Phasen. Das Maß der Schwefelbindung an den ungesätt. Kautschukkohlenwasserstoff wird durch den Vulkanisationskoeffizienten bestimmt, der angibt, wieviel % S unter bestimmten Vulkanisationsbedingungen an Kautschuk gebunden sind. Vulkanisationsanomalien können ihre Ursache in einer fraglichen Einheitlichkeit der Vulkanisationskoeffizienten oder des physikal. Vulkanisationsgrades oder in beiden haben. Da nach KELLY (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 875 14. 197; C. 1921. II. 132. 1922. II. 1058) sich der Vulkanisationskoeffizient aus dem an Kautschuk „wirklich gebundenen Schwefel“ u. dem in Aceton unl., an Kautschukbegleitstoffe gebundenen S zusammensetzt, auf der anderen Seite aber auch die Elastizität des Kautschuks nicht einheitlicher Art ist, so muß der Vulkanisationsprozeß aus mehreren Rkk. bestehen. Dies wird durch starke Vulkanisationsbeschleunigungen am ausgeprägtesten zum Ausdruck gebracht, u. deshalb unterzog Vf. die Wrkg. der Magnesia usta einer orientierenden Unters. Dazu mischte er 150 g Plantagen-Hevea, smoked sheet, mit 3 g MgO auf w. Mischwalze. Die Acetonextraktion dieser Mischung sofort u. in einem zweiten Vers. nach 5std. Erhitzen unter 3 at Druck zwischen Zinnfolie zeigte deutlich die chem. Einw. der

MgO auf Teile des acetonunl. Kautschukharzes. Es trat eine Bindung dieser Harzteile bis zu rund 50% durch Magnesia ein. Die Viscosität des Kautschuks hatte sich auf das Doppelte gesteigert. Die Magnesiabindung kann daher als eine physikal. Verfestigung der Begleitstoffe angesehen werden u. mit Rücksicht auf die Verteilung wird die Teilpektisation des Gesamtgefüges verständlich.

Um festzustellen, in welcher Weise diese chem.-physikal. Beziehungen beeinflusst werden, wenn neben der Magnesiark. gleichzeitig die Vulkanisation des Kautschuks durch S erfolgt, wurde eine Anzahl Mischungen mit u. ohne Magnesia hergestellt u. diese gestaffelt geschwefelten Kautschukmischungen einer gestaffelten Vulkanisation bis zur Totalvulkanisation unterworfen. Die Verss. ergaben in chem. Hinsicht (Tabellen u. Kurven siehe im Original): Die Vulkanisation des Kautschuks durch S u. seine Beschleunigung durch MgO erfolgt als Gesamtwirkung mehrerer progressiver Rkk. zwischen S, Kautschukkohlenwasserstoff, acetonl. u. acetonunl. Kautschukbegleitstoffen u. Magnesia. — Bei der Anwendung von MgO u. S erzeugt MgO auch eine Teilvulkanisation, wie dies ja auch in den ersten Verss. ohne S gezeigt worden war, so daß sich der mit einem bestimmten physikal. Vulkanisationsgrad vergleichbare chem. Vulkanisationsgrad magnesiabeschleunigter Vulkanisate zusammensetzt aus der Summe der acetonunl. Schwefelbindungen u. der Schwefelbindung acetonlöslicher Teile des Kautschuks. — Nach obigen Verss. ist das Maximum u. die Umkehr der elast. Eigenschaften reversibler Vulkanisationen eine Funktion des Maximums u. der Umkehr der Schwefelbindung der natürlichen Vulkanisationsbeschleuniger des Kautschuks, wobei unter natürlichen Vulkanisationsbeschleunigern die Kautschukbegleitstoffe zu verstehen sind. — Auch auf die Umkehr der Vulkanisation wirkt die Zugabe eines Vulkanisationsbeschleunigers beschleunigend, u. zwar ist die beschleunigte Umkehr der elast. Eigenschaften beschleunigter progressiver Vulkanisationen eine Funktion einer gewissen Umkehr der Schwefelbindung in Verbindung mit einer spezif. Rk. des Beschleunigers mit seinen akt. Komponenten. — In einer Schlußbetrachtung kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß kolloidchem. das Kautschukvulkanisat als Gel u. der Vulkanisationsvorgang als Gelbildung aus dem Sol der Kautschukmischung angesehen werden kann. (Kolloidchem. Beibeste 19. 47—71. Barmen-Lichtenplats.) LINHARDT.

Rudolf Ditmar, *Asbestine als Füllstoff in der Gummiindustrie* IV. (III. vgl. S. 449) *Asbestine* (in Rechnitz gewonnen u. in den Handel als Robasbestine in Stücken, gemahlen u. in Schneeflocken gebracht) ist ein Gemisch von Mg- u. Ca-Silicat, während die amerikan. Asbestine nur Mg-Silicat enthält. In Gummimischungen sind beide chem. vollkommen indifferent, physikal. sind sie ganz gleichwertig. Asbestine steht kolloidchem. zwischen Asbest u. Talkum. Asbestine erzeugt in Mischungen eine viel stärkere Verfilzung zwischen Kautschuk u. Füllstoff als Talkum, ersetzt also gewissermaßen die durch das Mastizieren verloren gegangene „Eiweißnetzstruktur“ des Kautschuks. Da Asbestine die Eigenschaft einer kolloiden, stark absorbierenden SiO<sub>2</sub> hat, empfiehlt sich ihre Anwendung dort, wo die innere Reibung möglichst vermindert werden soll. Da sie säurebeständig ist, eignet sie sich auch für Säureschlauch- u. Akkumulatorenkastenmischungen. Bei dem Ditmarschen Verf., das direkt mit Latex arbeitet, ist ein Zusatz von Asbestine besonders vorteilhaft, z. B. bei Latexpapier, Latexlinoleum, It-Platten u. Latexfußböden. (Chem.-Ztg. 47. 851—52. 1923; Caoutchouc et Guttapercha 21. 12040—42. Graz) PIECK.

G. Stafford Whitby und A. Cambron, *Der Einfluß von Basen auf die Aktivität von Vulkanisationsbeschleunigern*. Vf. untersucht den Einfluß, den die Neutralisation der in Hevea brasiliensis vorhandenen Harzsäuren durch verschiedene Basen auf die Vulkanisation in Ggw. von Beschleunigern ausübt. Die im Harz von Hevea vorhandene feste Säure, die sogenannte Heveasäure, übt eine verzögernde

Wrkg. auf die Vulkanisation aus. Die Zugabe von organ. Basen, wie Piperidin, sowie auch von anorgan. Basen, in Ggw. von Katalysatoren setzt die Vulkanisationszeit ganz bedeutend herunter. Das Optimum der Beschleunigung wird erreicht, wenn eine der Menge vorhandener Harzsäure annähernd äquivalente Menge Basen zugesetzt wird. Z. B. Zusatz von 0,30% Piperidin bei Ggw. von 1,5% Zinkpentamethylendithiocarbaminsäure setzt die Vulkanisationszeit von 80 auf 13 5 Min. 0,05% Piperidin von 80 auf 28 Min. herab. Die beschleunigende Wrkg. des Basenzusatzes wird erklärt durch die Dispersionswrkg. der aus Base u. Heveasäure gebildeten Seifen. Daß Seifen an sich eine auf obigem Prinzip beruhende Wrkg. haben, wird an Hand von Verss. bewiesen. Der Mechanismus der Seifenb. ist z. B. bei Ggw. von Harzsäure, Piperidinpentamethylendithiocarbaminsäure u. ZnO als Füllmittel der, daß das Piperidinsalz mit ZnO reagiert unter B. von Zinkpentamethylendithiocarbaminsäure; das freiwerdende Piperidin bildet mit der Harzsäure Seifen, die die Vulkanisation beschleunigen unter dem Einfluß des entstandenen Zinksalzes. Daß das ZnO tatsächlich in dieser Weise gel. wird, wird in einem Vers. bestätigt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. 333—36 T. 1923.)

W. LINDNER.

G. Stafford Whitby und A. R. Winn, *Die Acidität von Rohkautschuk*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtet über die Best. des Säuregehalts von verschiedenen Kautschukproben durch Titration des in A. gel. Acetonextraktes mit  $\frac{1}{10}$ -n. Alkoh. KOH. Er definiert die SZ als die Anzahl mg KOH, die zur Neutralisation der Säure im Acetonextrakt aus 100 g Kautschuk nötig sind. Wenn die Heveasäuren ein Mol.-Gew. von 390 haben, so zeigen die Resultate einen durchschnittlichen Gehalt des Kautschuklatex von 1,7% vom Gew. des Kautschuk, oder 60% des Acetonextraktes an freien Säuren an. Es zeigen jedoch die Proben große Schwankungen des Säuregehaltes selbst bei derselben Kautschukart. Für den niedrigen Säuregehalt der Proben von kautschukärmeren Latices ist noch keine Erklärung gefunden. Die aufgestellten Hypothesen sind angeführt. Vf. tritt der bisherigen Ansicht entgegen, daß die Verschiedenheit des Verb. bei der Vulkanisation von Kautschukproben auf die Fäulnis des Kautschukproteins zurückzuführen sei. Die SZ geht nicht parallel mit den Zahlen für die Menge Acetonextrakt. Besonders tritt die Bedeutung der Neutralisation hervor bei Verwendung von präpariertem Latex, bei dem also die Harzsäuren ganz oder teilweise neutralisiert sind. Auch hier ist es die Dispersionswrkg. der Seifen-Bildung, die den präparierten Latex zur Verarbeitung, z. B. mit Pulvern geeignet macht. Vf. bespricht ferner die Verwendung von kaust. Alkalien als Präparierungsmittel für Latex. An Hand zahlreicher Verss. weist Vf. nach, daß eine verschlechternde Wrkg. des Alkali nur einzutreten scheint bei Einw. auf frisch durch Koagulation gewonnenen Kautschuk, nicht aber bei Einw. auf den trocken aus den Tropen importierten Kautschuk. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. 336—39. T. 1923.)

W. LINDNER.

Frederick Kaye, *Der Gebrauch von Gummilatem in der Herstellung von Papp, Leder- und Linoleumersatzmitteln, und die Vulkanisation dieser Produkte*. Wenn der Faserbrei genügend gestampft ist, wird ihm Harz, Leim u. Alaun zugesetzt u. erst dann der Latex in bestimmtem Verhältnis. Bei höherem Latexgehalt empfiehlt es sich, einen Teil des Latex im Holländer zuzufügen, den Rest entsprechend verd. erst auf der Papiermaschine. Latex, mit NaOH konserviert, hatte dieselben Wrkgg. wie mit NH<sub>3</sub> konserviert. Latexzusatz erhöht die Festigkeit bedeutend, besonders in stark gefüllten Papiersorten. Als Vulkanisationsmittel fügt Vf. dem alkal. Latex ein l. Alkalisulfid hinzu. Durch die saure Rk. des Alauns entsteht aus dem Alkalisulfid kolloidaler S. Es liegt also ein selbstvulkanisierender Latex vor. Die so hergestellten Papiere zeigen noch eine bedeutend höhere Festigkeit als ohne Vulkanisationsmittel. Vulkanisation mittels des Peacheyprozesses gibt ein ähnliches

Resultat. Derartige Latexpappen können infolge ihrer Eigenschaften als Ersatz für Leder u. Linoleum dienen. (India Rubber Journ. 67. 233—36.) PIECK.

G. Martin und W. S. Davey, *Die Bestimmung der Aktivität eines Vulkanisationsbeschleunigers*. Es ist ziemlich unmöglich, die organ. Beschleuniger in Bezug auf Wirksamkeit zu klassifizieren, da sie in den verschiedensten Mischungen stets verschieden wirken. Vergleichbar werden die Beschleuniger, wenn man ihre Wrkg. in einem Kautschuk-S-ZnO Gemisch betrachtet. Aber auch da wird die Wrkg., abgesehen vom Reinheitsgrad der Füllmittel, in hohem Grade beeinflusst durch den verwendeten Rohgummi. TWISS u. BRAZIER haben für den Vulkanisationsfaktor folgenden Wert aufgestellt:  $K = Sa Sr$ , worin  $K$  = Beschleunigungsfaktor,  $Sa$  = Vulkanisationsgrad bei Ggw. des Beschleunigers,  $Sr$  bei Abwesenheit desselben bedeutet. Wenn dieser Faktor auch nicht konstant ist, so scheint er für techn. Zwecke doch brauchbar zu sein. MARTIN versteht hierbei unter Vulkanisationsgrad die jeweils erreichte chem. Bindung des S u. nicht physikal. Eigenschaften. Die Wirksamkeit eines Beschleunigers bezieht sich stets auf einen Gehalt von 1% Beschleuniger in der Mischung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 31 bis 34.) PIECK.

W. S. Flight, *Die Verwendung von Kautschukprodukten als Dielektrica*. Vf. berichtet über die elektr. u. mechan. Eigenschaften der Dielektrica der Ebonit- u. Stabilitgruppe, ihre Anwendungsmöglichkeiten u. die sich daraus ergebenden besonderen Anforderungen an das Material, ferner über die durch eine Kommission festgelegten Standardprüfungen u. die Beeinflussung der Eigenschaften durch verschiedene Faktoren. (India Rubber Journ. 65. 967—969. 1007—1014. 1923.) W. Li.

The B. F. Goodrich Company, New York, V. St. A., *Vulkanisieren von Gummirädern und ähnlichen Gegenständen mit Gewebereinlagen*, dad. gek., 1. daß eine den Gegenstand enthaltende teilweise geschlossene Form der Einw. von Dampf ausgesetzt wird, der den Gegenstand heizt u. dabei teilweise kondensiert, worauf das im Formraume angesammelte Kondenswasser, beispielsweise durch Verringerung des Dampfdruckes, entfernt u. schließlich die Form verschlossen u. der Gegenstand in der geschlossenen Form vulkanisiert wird. — 2. Verf. nach Anspruch 1, bei dem die Erwärmung der Form u. des zu vulkanisierenden Gegenstandes in einer Heizkammer vorgenommen wird, dad. gek., daß die Heizkammer bei der Verringerung des Dampfdruckes u. der Austreibung des Kondenswassers vorübergehend geöffnet u. die in ihr befindlichen Formen der Außenluft ausgesetzt werden. — Hierdurch werden Faltenbildungen in den Gewebereinlagen vermieden. (D. R. P. 391387 Kl. 39a vom 20/11. 1920, ausg. 3/3. 1924.) FRANZ.

The Canadian Consolidated Rubber Company, Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: Sidney M. Caldwell, Leonia, New Jersey, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. (Can. P. 228396 vom 24/12. 1921, ausg. 30/1. 1923. — C. 1924. I. 450 [F. P. 550391]) FRANZ.

The Canadian Consolidated Rubber Company, Limited, übert. von: Charles E. Bradley, Montclair, und Sidney M. Cadwell, Leonia, New Jersey, V. St. A., *Kautschukvulkanisation*. (Can. P. 229671 vom 12/7. 1921, ausg. 20/3. 1923. — C. 1924. I. 449 [A. P. 1444865].) FRANZ.

Phillip Schidrowitz, London, *Vulkanisieren von Kautschukmilch (Latex)*. Man vulkanisiert Latex ohne vorherige Koagulation unter Zusatz von  $NH_3$  oder anderen Basen u. einem Vulkanisationsbeschleuniger bei Temp. unter  $100^\circ$ . Dem Latex können Füll-, Farbstoffe,  $ZnO$  zugesetzt werden. Der vulkanisierte Latex kann koaguliert u. nach dem Waschen gewalzt u. geformt werden; er kann auch zum Tränken von Geweben usw. benutzt werden. (E. P. 208235 vom 14/9. 1922, ausg. 10/1. 1924. Zus. zu E. P. 193451; C. 1923. IV. 115.) FRANZ.

**Vultex Limited**, St. Helier, Kanal-Insel, *Herstellung von vulkanisierten Kautschukmassen*. (D. R. P. 391635 Kl. 39b vom 16/8. 1922, ausg. 8/3. 1924. E. Prior. 24/9. 1921. — C. 1923. IV. 1006 [SCHIDROWITZ; F. P. 555 448]) FRANZ.

**Ketschendorfer Kunstlederfabrik Akt.-Ges.**, Berlin, *Überziehen von Kautschuk mit Celluloseestern* unter Verwendung einer Zwischenschicht aus Körpern großer Oberfläche, dad. gek., daß man auf die mit Körpern großer Oberfläche versehene Kautschukschicht zunächst eine Eiweißkörperschicht, die gegebenenfalls gegerbt werden kann, aufbringt u. auf dieser erst die Celluloseester aufträgt. — Die Überzüge haften sehr fest; die Prodd. sind wasserbeständig u. lagerbeständig, da der Kautschuk durch die aufgebrachte Celluloseesterschicht vor Oxydation geschützt wird. (D. R. P. 390094 Kl. 39b vom 10/8. 1921, ausg. 12/2. 1924.) FRANZ.

**M. Draemann**, Köln-Deutz, und **Max Bühling**, Köln, *Kautschukfäden*. (E. P. 204803 vom 18/7. 1922, ausg. 1/11. 1923. D. R. P. 387470 Kl. 39a vom 27/4. 1921, ausg. 28/12. 1923. Schwz. P. 102347 vom 3/8. 1922, ausg. 16/11. 1923. — C. 1923. IV. 885.) FRANZ.

**D. J. Meyeringh** und **P. C. Wijnand**, Amsterdam, Holland, *Gefärbte Kautschukmassen*. Latex, Rohkautschuk, mit oder ohne Zusatz von Guttapercha, Füllstoffen, Schwefel, Beschleuniger usw. wird mit der Lsg. eines Farbstoffs in einem Kautschuklösungsm., Bzl., CS<sub>2</sub>, vermischt u. zu dünnen Schichten ausgewalzt; durch Anwendung gravierter Walzen kann man Muster erzeugen. Die Vulkanisation kann durch Hitze, ultraviolette Strahlen usw. erfolgen. Bei Anwendung geringer Farbstoffmengen kann man einen Glasersatz erhalten. (E. P. 208167 vom 8/12. 1923, Auszug veröff. 6/2. 1924. Prior. 8/12. 1922.) FRANZ.

**Wenjaclt G. m. b. H.**, Hamburg, *Herstellung von hartgummiähnlichen Massen* nach D. R. P. 351104, dad. gek., daß man an Stelle von Benzoesäure, Salicylsäure oder ähnlichen leicht schm. Säuren Zusätze von wohlfeileren harzigen oder wachsigen Stoffen, wie Kolophonium, Montanbarz, Montanwachs, gechlorte Naphthaline oder Naphthalin macht. — Die erwähnten Stoffe hemmen ebenfalls die Polymerisationsgeschwindigkeit der bis zum Fadenziehen eingekochten Einwirkungsprodd. von *Phenolen*, *Seifen* u. *Aldehyden*. Das eingerührte Naphthalin verursacht zwar einen schwachen Nachgeruch der fertigehärteten Formstücke, der jedoch schon beim Polieren der Fertigstücke verfliegt, wobei das Naphthalin die Erzielung eines dauerhaften Hochglanzes erleichtert u. die Verwendung von Polierwachs entbehrlich macht. (D. R. P. 384147 Kl. 39b vom 31/1. 1920, ausg. 25/10. 1923. Zus. zu D. R. P. 351104; C. 1922. IV. 256.) SCHOTTLÄNDER.

**Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H.**, Hamburg, *Herstellung von Mischungen aus Kautschuk und Kunstharzen*. (D. R. P. 378003 Kl. 22h vom 29/10. 1921, ausg. 2/7. 1923. — C. 1923. IV. 607 [E. P. 193524].) FRANZ.

**Radium Gummiwerke G. m. b. H.**, Köln-Dellbrück, *Herstellung farbig gemusterter Gummiplatten aus ungeschwefelter Gummimasse* durch Bedrucken mit nachfolgendem Vulkanisieren, dad. gek., daß die Gummiplatte vor dem Bedrucken teilweise vulkanisiert wird. — Durch das Anvulkanisieren erhält die Gummihaut eine gewisse Festigkeit, so daß ein Verzerren der Muster u. ein Ankleben an den Druckwalzen nicht mehr stattfindet. (D. R. P. 390358 Kl. 39a vom 4/7. 1922, ausg. 18/2. 1924.) FRANZ.

**William Feldenheimer**, London, **Walter William Plowman**, East Sheen, und **Philip Schidrowitz**, London, England, *Tonhaltige Kautschukmassen*. (D. R. P. 390452 Kl. 39b vom 4/11. 1921, ausg. 19/2. 1924. A. P. 1458693 vom 12/8. 1921, ausg. 12. 6. 1923. — C. 1922. II. 706.) FRANZ.

**Orr Hambleton Williams**, Columbia, Ohio, V. St. A., *Kautschukmassen*. Man vermischt Latex unter Rühren mit S u. den üblichen Füll- u. Farbstoffen. Nach

Beendigung der Koagulation wird vom W. getrennt, getrocknet u. auf Walzen geformt. (E. P. 208469 vom 17/4. 1923, ausg. 10/1. 1924.) FRANZ.

Ivan Gates Warren, Caterbam Valley, Engl., *Herstellung von metallischen Oberflächen auf schwefelenthaltenden Gummiverbindungen*, z. B. Vulkanit oder Ebonit, 1. gek. durch die Erzeugung eines Metallsulfides auf der Oberfläche durch Verb. eines Metalls mit dem im Gummi enthaltenen Schwefel u. darauffolgende Red. dieser Sulfide. — 2. dad. gek., daß der auf der Außenfläche mit Metall oder einer Metallverb. belegte Gummigegegenstand erhitzt wird, um Metall u. Schwefel zu verbinden, worauf dann das nicht gebundene Metall entfernt u. das Metallsulfid zu Metall reduziert wird, u. worauf dann, falls erforderlich, noch weiter auf das durch diese Red. erzeugte Metall anderes Metall durch Elektron. aufgebracht wird. — 3. dad. gek., daß die Red. des Sulfides durch elektrolyt. Behandlung bewirkt wird. — Das Verf. ist besonders zum Aufbringen von Metallüberzügen aus Au u. Ag geeignet, doch kann auch Sn, Ni u. Zn in dieser Weise aufgebracht werden. (D. R. P. 390287 Kl. 48a vom 1/12. 1922, ausg. 16/2. 1924. (E. Priorr. 12/1. u. 30/5. 1922.)) KÜHLING.

Max Bühling, Köln, und Max Draemann, Köln-Deutz, *Herstellung eines Klebmittels für Gummi- und Ledergegenstände*, 1. dad. gek., daß eine Gummilsg. vor ihrer Verwendung vorvulkanisiert u. dann erst auf die zusammensuklebenden Flächen aufgetragen wird, so daß sie nach dem Eintrocknen noch ihre Klebkraft behält. — 2. dad. gek., daß die Gummilsg. nur bis zu einem solchen Grade anvulkanisiert wird, daß die Klebkraft, also die Dehnung des in der Lsg. enthaltenen Kautschuks durch das Maß der Vulkanisation genau eingestellt u. begrenzt wird. — Das Klebmittel entspricht den höchsten Anforderungen an Klebkraft. (D. R. P. 389022 Kl. 22i vom 19/5. 1922, ausg. 24/1. 1924.) OELKER.

M. Lambeck, Barmen, *Verfahren, die Färbung von Naturhorn gegen Wasser widerstandsfähig zu machen*. (Oe. P. 94284 vom 22/11. 1920, ausg. 25/9. 1923. D. Priorr. 26/9. 1919. — C. 1924. I. 1281.) FRANZ.

### XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

B. A. Smirnow, *Russische Terpentin- und Kienöle, ihre Entstehung, Eigenschaften und rationelle Nomenklatur*. (Farbe u. Lack 1924. 5. 17. 29—30. — C. 1923. IV. 152.) SÜVERN.

Guido Ajon, *Gewinnung von Agrumenölen (Citronenöl, Bergamottöl, Orangeschalöl)* mittels eines neu konstruierten, vom Erfinder „*Macchina sfumatrice*“ genannten App. wird eingehend dargelegt. (Näheres vgl. Original, daselbst auch mehrere Abbildungen.) (Riv. It. delle essenze e profumi 5. 110—13. 1923.) A. HESSE.

Enrico Berté, *Über Sesquiterpenverbindungen, die durch Konzentration der Agrumenöle erhalten werden*. Diese können wegen ihrer hohen Kpp. leicht von den übrigen Anteilen der Öle (Citral etc.) isoliert werden. Die Eigenschaften verschiedener von Sesquiterpenen befreiten Öle (Citralgehalt, Löslichkeit) werden angegeben. Auch durch Schütteln der Öle mit Na Salicylat u. A. u. nachfolgender Verdünnung der alkoh. Lsg. auf 70% kann ein sesquiterpenfreies Öl mit 57 bis 59% Citral, 18—19 $\frac{1}{2}$ % Estergehalt gewonnen werden. Die abgesehenen Terpene enthalten Citral bestehen aber im wesentlichen aus Limen bzw. Bisabolon. (Riv. It. delle essenze e profumi 5. 121—23, Messina, Lab. der Handelskammer.) A. HESSE.

John Lionel Simonsen, *Zusammensetzung indischer äther. Öle XII. Das ätherische Öl des Harzes von Pinus Merkusii*. Das in guter Ausbeute durch Dest. des Harzes erhaltene Öl zeigte  $D_4^{20}$  0,8557,  $n_D^{20}$  = 1,4653,  $[\alpha]_D^{20}$  = +28,67°, SZ. 0,45, VZ. 2,86, AZ. 12,8. Nachgewiesen wurden:  $\alpha$ -*Pinen*,  $\delta$ -*Pinen*,  $d$ -*A-3-Caren*,

*l*-Limonen (?) *d*-Longifolen. (The Indian Forest Records 10. Teil IV. 51—57. Debra Dun, Forest Research Inst. 1923. Sep. v. VI.) A. HESSE.

—, *Ätherisches Öl von Stirlingia latifolia aus Westaustralien*. Eine Probe bestand fast ganz aus *Acetophenon*. (Bull. Imperial Inst. Lond. 21. 318—20. 1923.) JUNG.

J. Maisit, *Über das russische Harzterpentinöl*. (Vgl. Arch. der Pharm. 261. 99; C. 1923. III. 940.) Die Angaben in der Literatur über russ. „Terpentinöl“ beziehen sich fast sämtlich auf „Kienöl“, da dieses keine besondere Bezeichnung hat u. ebenfalls „skipidar“ genannt wird. Das Öl stammt aus dem Harze von *Pinus silvestris* L.; bis jetzt sind *d*- $\alpha$ -Pinen, *d*-Sylvestren, Dipenten, *l*-Limonen, Aceton u. Terpeneol, die beiden letzteren nur in geringen Mengen, konstatiert worden. Das Öl enthält 1 oder mehrere um 160—165° sd. KW-stoffe u. in den höheren Fraktionen mehrere O<sub>2</sub>-haltige Prodd. (Arch. der Pharm. 261. 207—16. 1923. Riga.) Dr.

Charles Lautier, *Über Menthol*. Geschichte, Zus., Konst., Darst. des natürl. u. künstlichen Menthols, Eigenschaften usw. werden beschrieben. (La Parfumerie moderne 16. 260—63. 1923.) A. HESSE.

E. M. Gattefossé, *Die Industrie des Menthols*, Gewinnung der als Ausgangsmaterial dienenden Pfefferminzöle, der Mentholgehalt derselben in den verschiedenen Ursprungsländern, künstliche Darst. usw. werden mitgeteilt. (La Parfumerie moderne 16. 263—68. 1923.) A. HESSE.

Ernest J. Parry, *Menthol u. Neo-Menthol*. Das *i*-Menthol hat F. 34°, Kp.<sub>10</sub>, 103—105°, F. des Phthalsäureesters, 129—31°; das durch Red. von Thymol erhaltliche Neo-Menthol hat F. 51°, Kp.<sub>10</sub>, 103—105°; F. des Phthalsäureesters: 175 bis 177°. Das *i*-Menthol ist wahrscheinlich die opt. inaktiv. Modif. des natürl. Menthols, da es durch das Brucinsalz des Phthalesters in *l*-Menthol (F. 42°,  $[\alpha]_D = -48,7^\circ$ ) u. *d*-Menthol (F. 40°,  $[\alpha]_D = +48,15^\circ$ ) verwandelt werden kann. Das Handelsmenthol besteht also hauptsächlich aus n. *l*. Menthol mit geringen Mengen anderer Isomerer. (La Parfumerie moderne 16. 269. 270. 1923.) A. HESSE.

—, *Japanisches Menthol*. Bericht über Produktionsmengen, Preise, Verbrauch in den verschiedenen Staaten. Alle vorst. Arbb. enthalten Abbildungen der zur technischen Gewinnung benutzten Apparate usw. (La Parfumerie moderne 16. 271—72. 1923.) A. HESSE.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle. Öl von Abies Pindrow*. Ein aus Indien stammendes Muster hatte die Konstanten D.<sup>15</sup> 0,8655,  $\alpha_D = -10^\circ 41'$ ,  $n_D^{20} = 1,47220$ , SZ. 0, EZ. 8,4 = 2,9% Bornylacetat, löslich in 6 Vol. u. m. 90% ig. Alkohols mit geringer Trübung. — *Calmusöl*. Aus Wurzeln, die nicht, wie üblich, im Sommer, sondern im Winter u. zwar in den Monaten Januar bis März eingesammelt worden waren, wurde ein ungewöhnlich leichtes Öl erhalten (D.<sup>15</sup> 0,9564 bis 0,9580). Die übrigen Konstanten bewegten sich innerhalb der üblichen Grenzen:  $\alpha_D = +20^\circ 32' - 22^\circ 48'$ ,  $n_D^{20} = 1,50596 - 1,50790$ , SZ. 0,6—0,9, EZ. 4,7—9,3, EZ. nach Actlg. 33,6—35,5, l. in 0,5 Vol. u. mehr 90% ig. A. Auch im Aroma der Öle war nicht das mindeste anzusetzen. — *Campheröl*. Unters. der sauren Anteile. (Vgl. ROCHUSSEN, Journ. f. prakt. Ch. 105. 120; C. 1923. I. 1540.) — *Citronellöl*. Gegen grobe Verfälschungen schützt die unter dem Namen „SCHIMMELS Test“ bekannte Löslichkeitsprobe, die nochmals ausführlich angegeben wird. Dieser Löslichkeitstest genügt aber nicht für alle Fälle, deshalb wurde von SCHIMMEL & Co vor beinahe 20 Jahren ein verschärfter Test vorgeschlagen, der ebenfalls noch einmal beschrieben wird (vgl. GILDEMEISTER u. HOFFMANN, Die äther. Öle, 2. Aufl. Bd. II, S. 244—45). Zu der provisorischen Prüfung kann das spezif. Gew. mit Vorteil herangezogen werden. Es wird eine Tabelle angegeben, in der die Grenzwerte für die D. bei Temp. zwischen 15 u. 35° aufgeführt sind. — *Brasilianisches Rosenholzöl*. Ein brasilian. Rosenholz lieferte bei einer Probedest. 0,667% eines gelben

Öls von schwach arom. Geruch.  $D_{15}^{20}$  0,9120,  $\alpha_D = +6^\circ 20'$ ,  $n_D^{20} = 1,47975$ , SZ. 0,9, EZ. 0, EZ. nach Actlg. 131,6 = 40,2% Gesamtalkohol, berechnet auf  $C_{10}H_{16}O$ . l. in 3,5 Vol. u. mehr 70%ig. A. mit ganz geringer Opalescenz. In dem Öl dürfte *Geraniol* enthalten sein. Als Stammpflanze des von Kunstschlern und Drechslern sehr geschätzten Holzes kommt wahrscheinlich *Physocalymna scaberrimum* Pohl (*Lythraceae*) in Frage. — *Amerikanisches Wurtsamenöl*. Ein aus Deutschland stammendes Krautmuster, das reich an Samen war, gab bei der Dest. ein Öl, das dem Typus des amerikan. nahe kam. Die Konstanten waren:  $D_{15}^{20}$  0,9575,  $\alpha_D = -0^\circ 26'$ ,  $n_D^{20} = 1,47750$ , SZ. 0,6, EZ. 11,2, trübe l. in etwa 9–10 Vol. 70%ig. A. Die Ausbeute betrug 0,14%. Aus dem Befund geht hervor, daß die Samen für die Qualität des Öls von ausschlaggebender Bedeutung sind, u. daß ein vollwertiges Chenopodiumöl nur dann erhalten werden kann, wenn ganz in Samen stehendes Kraut zur Dest. verwendet wird. — *Öl von Nepeta Cataria var. citriodora*. Ein trockenes, von der Bayrischen Landesanstalt für Pflanzenbau u. Pflanzenschutz in München geliefertes Kraut von *Nepeta Cataria var. citriodora* Beck (*Labiatae*) gab bei der Dest. 0,38% eines blaßbraunen Öles, das im Geruch an Palmarosaöl bzw. Geraniol, gleichzeitig aber auch etwas an Citral erinnerte. Die Konstanten waren:  $D_{15}^{20}$  0,8915,  $\alpha_D = -1^\circ 34'$ ,  $n_D^{20} = 1,47485$ , SZ. 5,6, EZ. 8,4, l. in 1,5 Vol. u. m. 70%ig. u. in 0,5 Vol. u. m. 80%ig. A. die verd. Lsg., war in beiden Fällen opal u. wies nach einiger Zeit eine paraffinartige Abscheidung auf. Mit Bisulfit reagierte ein kleiner Teil des Öls. Beim Zersetzen der gereinigten Bisulfitverbindung machte sich der Geruch nach Citral u. Fetaldehyd bemerkbar. — *Japanische Pharmakopöe*. Kritische Besprechung der in der vierten Ausgabe enthaltenen äth. Öle, des Benzaldehyds, Camphers, Menthols u. empyreumat. Wacholderöls (Kadeöl). — Benzaldehyd. Besprechung der Methode von J. VOIGT (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 654; C. 1923. II. 1172) zur Best. von  $Cl_2$  in Benzaldehyd. Der Vorteil dieser Methode gegenüber dem Schimmelschen Verf. (vgl. Ber. von SCHIMMEL & Co. 1921 56; 1922. 95) soll auf einer erheblichen Zeitersparnis beruhen. Dafür erfordert die Methode von VOIGT bei einer verhältnismäßig kostspieligen Apparatur einen nicht unbedeutenden Verbrauch an Wasserstoff, Sauerstoff u. Gas. Außerdem können unangenehme Explosionen stattfinden. — Terpeneol. Eine zuverlässige Methode zum *Nachweis von Terpeneol* in Gemengen mit anderen Alkoholen, wie Geraniol, Borneol, Menthol, Linalool, Citronellol usw., ist folgende: Nach Verseifung der fraglichen Anteile werden die Fraktionen vom betreffenden Kp. mit Benzoylchlorid unter Anwendung von Pyridin versetzt. (Vgl. A. DENINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1322. [1895]). Hierbei reagieren nur primäre u. sek. Alkohole, während tertiäre Alkohole, wie Terpeneol u. Linalool unverändert bleiben u. durch Wasserdampfdest. von den gebildeten, meist sehr schwer flüchtigen Benzoesäureestern der anderen anwesenden Alkohole getrennt werden können. Zur Erläuterung wird ein Beispiel angegeben. — Bei Abwesenheit von Linalool kann Terpeneol einerseits durch Darst. seines Phenylurethans vom F. 112–113° nachgewiesen, andererseits durch mehrtägliches Schütteln mit 5%ig.  $H_2SO_4$  in Terpinhydrat vom F. 116–117° übergeführt werden. Wenn Linalool zugegen ist, führt der Nachweis von Terpeneol durch vorsichtiges Erhitzen des Gemisches mit starker Ameisensäure, wobei in der Hauptsache Linalool zers. wird, zum Ziele.

Über die Gewinnung der Coniferennadelöle in Rußland. Von J. Maisit (Riga). Coniferennadelöle werden im Nordostgebiete des europäischen Rußlands seit mehr als 100 Jahren gewonnen, wo die Kiefer, *Pinus silvestris* L., die Rottanne, *Picea excelsa* Lk., die sibirische Edeltanne, *Abies sibirica* Ledeb., die sibirische Lärche, *Larix sibirica* Ledeb., u. der Wacholder, *Juniperus communis* L., verbreitet sind. — Die Destillierapp. ähneln den App., die zur Reinigung des Kienöls u. zur Verarbeitung des Kiefernteers zu Pech u. rotem Kienöl dienen. Das Zentrum

der Nadelödest. bildet das Gouvernement Wjalka, wo das Öl im Kleinbetriebe, in mehreren hundert Apparaten, gewonnen wird. — Handelsartikel war in der Blütezeit der Produktion (1895—1910) das Öl der sibir. Edeltanne (sibir. Fichtennadelöl), das Öl der Rottanne, der Kiefer u. des Wacholders. Die Dest. erfolgt immer mit Wasserdampf, aber in verschiedenen konstruierten App. (6 Abbildungen im Original). Die Ausbeute aus den Edeltannen- u. Rottannenspitzen beträgt 0,66—1,25%, aus Kiefer- u. Wacholderspitzen nicht mehr als die Hälfte hiervon. Zuweilen wurden diese Prodd. bis zu 40% mit Terpentinöl, Kienöl u. Petroleum gestreckt. — Über die Mengen der Produktion bestehen keine Angaben. In der letzten Zeit wurde Kiefernadel- u. Wacholderöl fast nur im Lande verbraucht, das Edeltannenöl aber in größerer Menge ausgeführt.

Der Autor gibt noch die in der letzten Zeit bekannt gewordenen, darunter auch die von ihm selbst bestimmten Daten über Konstanten u. Eigenschaften der russ. Coniferennadelöle bekannt. (Vgl. FIGULEWSKI u. FIGULEWSKI u. NIKITINA, C. 1923. IV. 462. 463.)

Verfälschungen. *Citronellöl*, Ceylon mit Petroleum; *Bergamottöl* mit Terpinylacetat u. Citronenöl; *Citronenöl* mit Citronenölterpenen; *Lavendelöl* mit Spiköl, Terpinylacetat, Laurinsäureester u. Spiritus; *Linalocöl*, Cayenne mit einer Citronellölfraktion; *Pfefferminzöl* mit Glycerinacetat, Spiritus u. Ricinusöl; *Rosenöl* mit Spiritus, Palmarosaöl u. Phthalsäureester; Geraniol mit Cedernöl; terpenfreies Pomeranzenöl bestand zum größten Teil aus Lemongrasöl; Eucalyptol erwies sich als Eucalyptusöl; Ambrette-Moschus bestand zum größten Teil aus nicht ganz reinem Xylolmoschus. (Geschäftsbericht 1923. 1.—240.)

A. HESSE.

C. Massatsoh, *Über Verfälschungen des bulgarischen Rosenöles*. Der Vf. berichtet über das Ergebnis der Unters. zweier Handelsproben von bulgar. Rosenöl, die sich mit Geraniol, bezw. Palmarosaöl verfälscht erwiesen. (Pharm. Ztg. 68. 832. 1923. Berlin.)

MANZ.

Adelaide Labò, *Verfälschtes Geraniumöl*. Verschiedene Fälschungsmittel (Palmarosaöl, fette Öle, Oxalsäureäthylester etc.) u. deren Nachweis werden besprochen. (Riv. It. delle essenze e profumi 5 98—99. 1923.)

A. HESSE.

Peppino Liotta, *Neue polarimetrische Resultate des Mandarinenöls*. Wenn ein an sich reines Öl eine höhere Drehung als +73° zeigt, so stammt die Frucht von einer nicht hinreichend gewässerten u. kultivierten Pflanze. Die Best. der opt. Drehung ist ohne Ermittlung der anderen Eigenschaften des Öls nicht hinreichend zur Beurteilung des Mandarinenöls. (Riv. It. delle essenze e profumi 5. 104—5. 1923.)

A. HESSE.

G. Walker, *Die Bestimmung von Cineol in ätherischen Ölen*. Die Verb. von  $\alpha$ -Naphthol mit Cineol (BELLUCCI u. GRASSI, Gazz. chim. ital. 43. II. 712; C. 1914. I. 884) sind, weil sie kaum hygroskop. sind, geeigneter zur Best. des Cineols nach dem Cockingverf. in äth. Ölen, als die Verb. von o-Kresol damit, die hygroskop. sind. Der Fehler bei der Best. des Cineols überstieg wahrscheinlich nicht 2%. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 497—98. 1923. Sydney.)

RÜHLE.

Chemische Fabrik Flora, Dübendorf (Zürich, Schweiz), *Herstellung eines nach Ambra riechenden Stoffes*, dad. gek., daß Butyldibrom-m-kresolmethyläther mit Mischsäure nitrirt wird. — Z. B. wird in  $\text{CCl}_4$  gel. Butyldibrom-m-kresolmethyläther bei 5—10° mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt. Man gießt die Lsg. in W. u. kristallisiert den Nd. aus A. um, F. 100°. Das Prod., hauptsächlich aus Mononitrodibrombutyl-m-kresolmethyläther bestehend, riecht stark nach natürlicher Ambra u. findet als Fixiermittel bei der Herst. synthet. Duftstoffe Verwendung. (Schwz. P. 101398 vom 29/10. 1921, ausg. 17/9. 1923. F. P. 561007 vom 22/12. 1922, ausg. 15/10. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Richard Dietzel und Kurt Täufel, *Die neuere Entwicklung der Lebensmittelchemie*. (2. Bericht). (I. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 36. 201; C. 1923. II. 1260.) Fortschritte in der Chemie der Fette u. Öle, Kohlenhydrate, Enzyme, Eiweißstoffe, Vitamine u. Würzstoffe. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 158—64. München.) JUNG.

Clarice M. Dugdale, *Die Erhaltung von Lebensmitteln durch Erhitzung in geschlossenen Gefäßen*. Zusammenfassende Betrachtung der einschlägigen Fragen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 17—23.) RÜHLE.

K. B. Bitting, *Die Wirkung gewisser Stoffe auf die Entwicklung einiger Schimmelpilze*. Vf. untersuchte die Einw. gewöhnlicher Konservierungsmittel des Haushaltes (Salz, Zucker usw.) ferner einiger Gewürze mit antisept. Eigenschaften (Piment, Nelken) sowie starker antisept. wirkender Mittel (Mineralsäuren, Kreosot usw.) auf die Entw. einiger Schimmelpilze. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (Washington 1920. 53 S., 52 Taf.; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 210—11. 1923.) BERJU.

A. Friederich, *Zusammensetzung und Verdaulichkeit einiger Nährmittel*. Vf. bespricht die Herst. einiger, besonders eiweißreicher Nährmittel aus den dazu verwendeten Rohstoffen, gibt die Zus. dieser Nährmittel an u. weist auf sein Verf. zur Best. der Verdaulichkeit mit Hilfe des Interferometers. (Chem.-Ztg. 47. 265; C. 1923. IV. 190) hin. (Süddsch. Apoth.-Ztg. 64. 28—29. 31—33. Stuttgart.) RÜHLE.

Lonys A. Rumsey, *Die diastatischen Enzyme des Weizenmehls und ihre Beziehungen zur „Stärke“ des Mehls*. Für die Beurteilung des Weizenmehles bzgl. der Fähigkeit, ein großes, gut geratenes Mehl zu geben, ist auch das Verhältnis von B. u. Abgabe von Gas wichtig. Ein „starkes“ Mehl hat ein Minimum von Gasbildung bei höchster Retention der Gase. Im Teig sind auch Fermente tätig, die Kohlenhydrate für die Gärung geeignet machen u. auch auf den Kleber einwirken. Die vorliegende Unters. beschäftigt sich mit der Wrkg. der Diastase u. gelangt zu dem Schlusse, daß ihr Wert in deutlicher Beziehung zur Backkraft steht. Die Maltose als Gärsubstrat hat danach Beziehungen zum Aufgehen des Teiges, besonders am Ende der Gärung, wo die Temp. der Diastasewrkg. günstig ist. (Amer. Inst. of baking Bull. 8. 1922. Sep. v. Vf.; Ber. ges. Physiol. 22. 342—43. 1924. Ref. C. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

Friedrich Auerbach und Deodata Krüger, *Bestimmung von Äpfelsäure in Fruchtsäften und anderen Fruchterzeugnissen*. Das früher (S. 812) ausgearbeitete polarimetr. Verf. zur Best. der Äpfelsäure, die als Ba-Malat vorliegt, wurde ergänzt durch Unters. über die Abscheidung der Äpfelsäure aus Natur- u. Kunsterzeugnissen als solches. Auf die Einzelheiten der umfangreichen Arbeit kann nicht eingegangen werden. Vf. haben die zur Abscheidung der Äpfelsäure auch bei Ggw. von Weinsäure u. Citronensäure aus Fruchterzeugnissen als Ba-Malat im Schrifttum niedergelegten Arbeitsweisen eingehend nachgeprüft u. zweckmäßig abgeändert. Auch stark gefärbte Erzeugnisse ließen sich ohne Schwierigkeiten untersuchen. Saccharose, Glucose u. Fructose werden unter den gewählten Bedingungen mit Ba-Malat nicht als Ba-Verbb. gefällt, doch kann Saccharose, wenn viel davon vorliegt, wegen ihrer Schwerlöslichkeit in starkem A. das Ba-Malat begleiten. Das Drehungsvermögen von Glucose u. Fructose wird durch U u. Mo nicht merklich beeinflußt, das der Saccharose durch Mo um 1—2% erhöht. Durch geringe Abänderungen ließen sich aber auch aus stark saccharose- oder dextrinhaltenen Erzeugnissen Ba-Malatlsgg. erhalten, die keine merklichen Mengen von Kohlehydraten enthielten. Zur Unters. vergorener Erzeugnisse sind Abänderungen des Verf. nicht nötig. Gehalt an Ameisensäure, Benzoesäure u. Salicylsäure stört die Best. der Äpfelsäure nicht. Das auf Grund der angestellten Verss. von Vf. angegebene Verf. zur Best. der Äpfelsäure in Fruchtsirupen, Fruchtsäften, Marmeladen, Obst-

weinen u. dgl. hat sich bei der Unters. künstlich zusammengesetzter u. natürlicher Fruchterzeugnisse bewährt; für den Nachweis, ob Äpfelsäure vorhanden ist oder fehlt, ist das Verf. genauer als die bisher bekannten Verf., weil die U- u. Mo-Verbb. der Äpfelsäure entgegengesetzten Drehungesinn haben. Bei einer Prüfung verschiedener natürlicher, selbst hergestellter Fruchtsäfte auf Äpfelsäuregehalt zeigte sich, daß in Äpfeln, Birnen u. Kirschen Äpfelsäure unter den organ. Säuren vorherrscht; in Beerenobst ist sie teils nur in geringer Menge vorhanden, teils fehlt sie anscheinend ganz. In Tomaten wurden geringe Mengen Äpfelsäure gefunden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 46. 177—217. 1923. Berlin.) RÜ.

H. Heller, *Soll man feuchten Tabak rauchen?* Feuchte Zigarren geben 50 bis 70% mehr Nicotin in den in den Mund gelangenden Rauch ab als trockne Zigarren u. wirken deshalb entsprechend giftiger. Es ist dies eine Folge des Umstandes, daß die Glühzone bei trockenem Tabak heißer ist, da nur wenig W. verdampft zu werden braucht, als bei feuchtem Tabak. Bei der größeren Hitze verbrennt aber alles leichter, so auch Nicotin. Feuchter Tabak aber verkohlt nur, ganz besonders in der Pfeife, u. es verbrennt nur wenig Nicotin, das nun mit dem Rauche in die dahinter gelegenen Teile des Tabaks, die bei feuchtem Tabak ebenfalls kühler als bei trockenem sind, gelangt u. von da in den Mund. Schädigungen (Sehstörungen) infolge Tabakgenusses sind in letzter Zeit häufiger beobachtet worden, wahrscheinlich weil jetzt viel mehr Tabak selbstgezogen wird als früher u. die Zubereitung solchen Tabaks nicht immer sachgemäß erfolgt. Oft wird der Tabak nur „getrocknet“; solche Tabake enthielten bis zu 17,4% W. (Umschau 28. 75—76.) RHLE.

L. S. Palmer und C. D. Dahle, *Die Struktur des Milchpulvers und ihr möglicher Zusammenhang mit der Haltbarkeit von Vollmilchpulvern.* Die Struktur der kleinsten Teilchen beeinflußt die Haltbarkeit der Trockenmilch insofern, als die Luft zwischen den Körnchen Oxydationsprozesse (Ranzigwerden) befördern kann. Dies ist bei dem im Sprayverf. hergestellten Präparat der Fall. (Journ. of dairy science 5. 240—45. 1922. St. Paul, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 22. 341. 1924. Ref. LEWIN.) SPIEGEL.

J. W. Ferris, *Einige Bestimmungen löslicher Stickstoffverbindungen in Rahm und Butter.* (Vgl. Journ. of dairy science 5. 399; C. 1923. IV. 615.) Die Zunahme an in W. l. N-Verbb. (Proteolyse) beim Lagern von Butter war gering, wenn zur Bereitung süßer Rahm verwendet war, größer bei solcher aus neutralisiertem saurem Rahm, am stärksten (auch schon in der frischen Butter), wenn der Rahm vor Pasteurisieren gesäuert hatte. (Journ. of dairy science 6. 320—29. 1923. Washington, U. S. Dep. of agric.; Ber. ges. Physiol. 22. 341—42. 1924. Ref. KÜRTE.) SPIEGEL.

Z. N. Wyant, *Silage-Studien.* Dämpfen der Luzerne scheint die Fermentation der Luzerne derart zu verlangsamen, daß die unangenehmen Gerüche noch fortbestehen, wenn sie bei ungedämpfter Silage schon vergangen sind. Von 16 Proben Luzernesilage, die auf verschiedenen Wegen hergestellt worden waren, wurden nur diejenigen von Rindvieh gern genommen, die pro 100 Pfd. geschnittene Luzerne 1 Pfd. Salz erhalten hatten u. mit einem Aufguß von frischer Maissilage geimpft worden waren. Durch Vergleich der Acidität von Silage u. der in Zuckerbrühen hervorgebrachten wurden diejenigen Organismen, welche für die p<sub>H</sub>-Werte der Silage verantwortlich sind, festgestellt. (Michigan, Sta. Rpt. 1920. 235; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 257—58. 1923. Ref. PABST.) BERJU.

A. Beythien und P. Pannwitz, *Beiträge zur Untersuchung von Kakao und Schokolade. I. Nachweis von Kakaoschalen.* Vf. halten ihre früher bereits geäußerte Meinung (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 31. 265; C. 1916. II. 111), daß der Unters. u. Mk. die ausschlaggebende Bedeutung bei dem Nachweise von Kakaoschalen zukomme, in vollem Umfange nach umfassender Darlegung u. Würdigung des hierüber vorliegenden eigenen u. fremden analyt. Materials auf-

recht. Die Grenzzahlen von 6% für die Rohfaser u. von 4% für den Gehalt des Gesamtphosphatrestes an unl. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sowie der Fe- u. Sandgehalt sind nicht als Beweismittel für oder gegen einen Schalengehalt zu benutzen. — II. *Zusammensetzung der Kakaokeime*. Der Nachweis einer Verfälschung durch Zusatz von *Kakaokeimmehl* ist sehr schwer. Für die Prüfung u. Mk. sind nur wenig charakterist. Formelemente vorhanden. Die Zus. der Keime (vgl. die Ergebnisse der Unters. von 9 Proben Kakaokeimen durch die Vf.) stimmt in der Hauptsache mit der eines entöltten Kakaopulvers überein; auch der durch die Ulrichsche Eisenzahl ausgedrückte Gehalt an Kakaorot ist ebenso hoch wie in den Kotyledonen, u. vor allem zeigt die Asche der Keime im Gegensatz zu der Schalenasche das für Kakaopulver bedeutsame starke Überwiegen des MgO über den CaO. Zum Unterschiede von dem Kakaopulver ist in den Keimen der Gehalt an Theobromin u. die Jodzahl des Fettes stark erhöht, was vielleicht Anhaltspunkte für einen erheblichen Zusatz von Keimen bieten könnte. — III. *Untersuchung von Milkschokolade*. Es wird die Best. des Caseins nach BAIER u. NEUMANN in der Abänderung von HARTEL u. JAEGER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 44. 296; C. 1923. IV. 65) erörtert, sowie die Berechnung des Gehaltes an Milchfett nach BAIERS Formeln; die danach ermittelten Werte können erheblich von der Wahrheit abweichen wegen zu hoch gewählter Reichert-Meißler Zahlen für Kakao u. Milchfett. Ferner wird noch die Best. der Milchtrockensubstanz, die sich im wesentlichen auf der Best. des Caseins aufbaut, besprochen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 46. 223—35. 1923. Dresden.) RÜHLE.

O. Baumann, *Über Fettbestimmung in saurer Milch*. Vf. setzt saurer, geronnener Milch kein NH<sub>3</sub> zu. Er schüttelt die Milchproben nur stark durch, wägt 10 ccm davon genau ab u. verfährt weiter nach GOTTLIEB. Bei sehr stark sauren Milchen muß man ein stärkeres als 10%ig. NH<sub>3</sub> nehmen, weil die Grenze zwischen der wss. Lag. u. der Fettlag. sonst unscharf wird. Bei Vergleichsproben stimmten die Ergebnisse nach GEBBER bei frischer Milch u. nach GOTTLIEB bei frischer u. derselben geronnenen Milch genügend überein. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 46. 236—37. 1923. Hamburg.) RÜHLE.

Alfred William McIlwaine, North Ferriby, East Riding of Yorkshire, Engl., *Vorbereitung von Erdnüssen und ähnlichen Früchten für den Transport durch Zusammenpressen der Früchte*, dad. gek., daß die Erdnüsse o. dgl. in ungeschältem Zustande einem solchen Druck (etwa 7,5—15 kg auf den qcm) ausgesetzt werden, daß die Schalen um die Kerne ohne nennenswertes Auspressen von Öl auf ein geringeres Vol. zusammengepreßt werden. — Die Nüsse werden vor dem Pressen zweckmäßig in Tücher aus Jute oder ähnlichen Stoffen eingeschlagen. (Vgl. auch F. P. 552572; C. 1923. IV. 928.) (D. R. P. 385809 Kl. 53c vom 31/7. 1921, ausg. 30/11. 1923. E. Prior. 22/4. 1921.) RÖHMER.

Heinrich Buer, Köln a. Rh., *Herstellung eines Kaffee-Ersatzes* nach Patent 290304, dad. gek., daß an Stelle von Sojabohnen Brasilbohnen, Rangoonbohnen oder andere für Nahrungsmittelszwecke geeignete, fl. Alkaloide enthaltende Bohnen verwendet werden. (D. R. P. 386083 Kl. 53d vom 21/2. 1922, ausg. 3/12. 1923. Zus. zu D. R. P. 290304; C. 1916. I. 447.) RÖHMER.

William Bate Hardy und Jean Julien Piqué, London, *Verfahren und Vorrichtung zum Durchkühlen von Fischen und anderen leicht verderbenden Nahrungs- oder Genußmitteln*. (D. R. P. 391888 Kl. 53c vom 3/10. 1920, ausg. 12/3. 1924. — C. 1921. II. 570. [E. P. 154669].) RÖHMER.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Frank, Theodor Rosenthal. Nachruf für den am 25. Okt. 1859 geborenen u.

am 9. Sept. 1923 zu Merseburg verstorbenen Chemiker. (Petroleum 20. 164—65. Berlin.)

FRANCKENSTEIN.

**Gottfried Schnelders**, *Gefahrenbekämpfung in Erdölbergwerken*. Vf. bespricht die Gefahren der Erdöl-Gewinnung durch Schachtbau u. ihre Bekämpfung. Die Gefahren bestehen einerseits in der Explosionsfähigkeit der verdunstenden Benzine u. schweren Öldämpfe u. der ausströmenden permanenten Grubengase wie CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S u. andererseits in nachrutschenden Sand- u. Gesteinsmassen. Die Explosionsgrenze für Bzn. liegt zwischen 1,1 u. 5,4% u. für Grubengas zwischen 5 u. 14%, demnach für Ölgruben überhaupt zwischen 1 u. 14%. Der Höchstgehalt an brennbaren Gasen sollte daher in einer Ölgrube 1/10% nicht übersteigen dürfen. Die Bekämpfung dieser Explosionsgefahren wird erreicht durch sorgfältige Innehaltung einer Grubentemp. von 20—25°, durch Vermeidung von B. von Öltümpeln u. Ölpfützen u. dadurch, daß das Öl in geschlossenen u. bruchsicheren Rohrleitungen transportiert wird; der Ortbetrieb muß durch zuverlässige Brandschotten von dem übrigen Teil der Grube abzusperren sein. Vor Ort u. in dem anschließenden Teil ist die Zimmerung dauernd durch Sprühstaubregen feucht zu halten, wodurch auch die Verdunstung des Öles herabgemindert u. die Temp. unter dem Flammpunkte der höher sd. Fraktionen gehalten wird. (Petroleum 20. 271—79. Berlin-Lichterfelde.)

FRANCKENSTEIN.

**H. Winkhaus**, *Gesundheitliche Einwirkungen hoher Wittertemperaturen*. Die Beobachtungen erstrecken sich auf Menge u. Beschaffenheit der Nahrung, auf die Flüssigkeitsaufnahme u. -abgabe u. auf das Auftreten von Krampferscheinungen. Es wurde festgestellt, daß die an die Verhältnisse gewöhnten Leute ihrer Arbeit in h. Gruben ohne Schädigung der Gesundheit nachgehen können, wenn nur die äußeren physikal. Bedingungen für die Entwärmung des Körpers vorliegen. (Glückauf 60. 129—31. Essen.)

FRANCKENSTEIN.

**H. Strache**, *Explosionsgrenzen und Flammpunkte brennbarer Flüssigkeiten*. Unter Berücksichtigung der Explosionsgrenzen u. Flammpunkte werden besonders die für die Lagerung von feuergefährlichen Brennstoffen in Frage kommenden Bedingungen besprochen. (Österr. Chem.-Ztg. 27. 19—23. Wien.)

FRANCKENSTEIN.

**Ed. Donath**, *Über die vermeintliche Darstellung von „künstlicher“ Steinkohle*. Richtigstellung irrtümlicher Ansichten über die Arbeiten von BERGIUS. (Petroleum 20. 193—94. Brünn.)

FRANCKENSTEIN.

**A. W. Warner**, *Betrachtung über einige physikalische Gesetze, welche die Verkokung der Kohle beeinflussen*. Vf. bespricht die unter verschiedenen Bedingungen erzielten Ausbeuten bei der Hoch- u. Tieftemp.-Verkokung. (Gas Journ. 185. 90 bis 94. Chester, Pa.)

FRANCKENSTEIN.

**C. H. S. Tupholme**, *Anwendung eines umgeänderten Mondgasgenerators für Tieftemperaturverkokung*. Der umgeänderte Generator unterscheidet sich von dem älteren Typ dadurch, daß 1. der Schacht bedeutend höher ist, 2. die Füllung der Kohle bis an das wagerechte Gasabzugsrohr heranreicht, 3. der senkrechte Stutzen des Gasabzugsrohres in die Kohle eintaucht u. 4. die Glühzone tiefer verlegt ist. Hierdurch wird die Temp. der abziehenden Gase auf 300—400° gegenüber 550° erniedrigt. Daraus ergeben sich folgende Vorteile: 1. die durchschnittliche tägliche Gaserzeugung wird um 50% erhöht, 2. der Heizwert des Gases steigt von 1250 auf über 1425 WE., 3. der Gehalt an C in der Asche sinkt von 30 auf 15%, 4. die Ausbeute an NH<sub>3</sub> ist unverändert, obgleich der Dampfverbrauch auf die Hälfte gesunken ist, 5. die Teerausbeute ist um 30—40% gestiegen, 6. der therm. Wirkungsgrad steigt, abgesehen vom Dampfverbrauch um 10% u. 7. ist eine Überhitzung des Windes nicht nötig. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 271—73. London.)

FRANCKENSTEIN.

Engler, *Über einige Verkokungsversuche mit neuen Ofensystemen*. Der Glatzer kontinuierliche Kammerofen der Firma KOPPERS-Essen besteht aus einem Doppelofen mit zwei Kammern u. einem Einerofen mit einer Kammer. Die senkrecht stehenden Kammern werden mit Generatorgas aus dem anfallenden Kleinkoks regenerativ u. zwar abwechselnd von unten nach oben u. von oben nach unten beheizt. Der beim Einspritzen des Löschwassers auf die h. Austragewalze u. den glühenden Koks entstehende Wasserdampf durchstreicht die glühende Koksschicht u. bildet dabei Wassergas. Es wurde eine backende Sinterkohle verarbeitet. Die erhaltenen Betriebsergebnisse (vgl. Original) erweisen den Fortschritt in der Konstruktion.

Von der *fürstlich Plessischen Bergwerksdirektion (Koksanstalt Bahnschacht)* zusammen mit der Firma KOPPERS wurde außerdem ein neuer Versuchsofen eingebaut, der viel schmaler als der bisherige Ofen ist. Veranlassung waren Erfahrungen in Amerika mit Koks aus Öfen mit kürzerer Garungsdauer, da der Koksverbrauch im Hochofen niedriger war als bei Koks aus breiteren Öfen. Die Kohle wurde nicht gestampft. Gegenüber einer Garungszeit von 36 Stdn. bei Koppers-Öfen war dieselbe bei dem neuen Ofen nur 18 Stdn. Der Koks steht dem aus den normalen Öfen nicht nach, an NH<sub>3</sub> wurden bei gleicher Gaserzeugung 8,6% mehr ausgebracht, Teer u. Bzl. werden nicht ungünstiger sein, da das Gas viel kürzere Zeit mit den h. Wandungen in Berührung ist. (Stahl u. Eisen 43. 1404—08. 1923. Waldenburg-Schlesien.)

FRANCKENSTEIN.

Hans Broche, *Über die Verbrennlichkeit von Koks*. Vf. stellte im Anschluß an die Arbeiten von FISCHER, BREUER u. BROCHE (Brennstoffchemie 4. 33; C. 1923. II. 976) fest, daß 1. durch langdauerndes Glühen die Reaktionsfähigkeit von Koks infolge von Graphitierung herabsinkt, 2. der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen die Reaktionsfähigkeit nicht beeinflußt u. 3. der Aschegehalt von geringem Einfluß auf den Grad der Verbrennlichkeit ist. Es ist anzunehmen, daß die Asche die Graphitierung katalyt. fördert u. so zur Vergrößerung der Reaktionsträgheit beiträgt. (Brennstoffchemie 4. 343—46. 1923. Mühlheim-Buhr.)

FRANCKENSTEIN.

A. Thau, *Der Vorgang der Koksbildung*. Beschreibung der bei der Verkokung auftretenden chem. u. physikal. Erscheinungen u. der je nach der Beschaffenheit der Kohlen bei den jeweiligen Temp. u. an den einzelnen Stellen des Ofens zu beobachtenden Eigenarten der anfallenden verschiedenartigen Koksarten. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 222—27. Deuben b. Halle.)

FRANCKENSTEIN.

Ernst Galle, *Zur Frage des Ursprungs des Kohlenstickstoffs*. Bezugnahme auf eine Arbeit von STRACHE, ZIKES u. POLCICH (Brennstoffchemie 4. 244; C. 1923. IV. 746, u. Hinweis auf frühere Mitteilungen des Vf., Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 1910. 461) betreffend das Vorhandensein von Bakterien auf Steinkohle. (Brennstoffchemie 4. 346. 1923. Ludwigshafen a. Rh.)

FRANCKENSTEIN.

Fritz Frank, *Neuere Beobachtungen aus der Destillations- und Hydrierungspraxis von Teeren und Ölen*. Vf. geht davon aus, daß durch Einführung der Wasserdampfdest. die gleichen Resultate zu erzielen sind wie mit der Vakuumdest. Die Verwendung von Flammrohrkesseln war nur bei der mit Wasserdampf durchgeführten Dest. möglich. Die Maschinenfabrik Brünn-Koenigsfeld hat die Wasserdampf- u. Vakuumdest. kombiniert. Vf. behandelt dann die Entwässerung der Bohprodd. u. besonders von solchen, die W. in Emulsionen mit Staub, Teer u. dgl. enthalten, u. erwähnt die von ihm u. ZWICKER konstruierte Entwässerungskolonne, das Verf. der Drehtrommel nach YOUNG bzw. SULZER u. die Entwässerung durch Druckfiltration. Die Entwässerung durch h. Gase ist von BANSEN u. weiter von FRIEDMANN in Anwendung gebracht. Von großer Wichtigkeit für diese neuen Entwässerungs- bzw. Dest.-Verf. ist die Eigenschaft von großoberflächigen Körpern sogen. a-Kohle, Gase restlos zu absorbieren. FRIEDMANN dest. direkt mit Erdgas

u. absorb. die Benzine durch a-Kohle, die in Amerika nach dem Verf. von BURREL u. OBERFELL aus Cocosschalen hergestellt wird. Eine weitere Arbeitsweise, die dazu berufen ist, das bisherige Crackverf. abzulösen, ist die Hydrierung in Verb. mit der Dest., eine Methode, nach der es MELAMID unter Anwendung von nicht vergiftbarem Zinn als Katalysator gelungen ist, aus minderwertigen Prodd. wie *Panucoöl* bezw. *Generatorsteer* hochwertige Prodd. zu erhalten (vgl. die Tabellen im Original). Wird nun dies Verf. noch mit dem der Absorption mittels a-Kohle vereinigt, so ist damit ein Weg zu einem äußerst wirtschaftlichen Arbeitsgang gegeben. Vf. erwähnt als letztes neueres Arbeitsverf., die im Generator entstehenden Teernebel direkt mit Kontakten in Berührung zu bringen, um so den H des Generatorgases gleich zur Hydrierung zu verwenden. (Petroleum 19. 907—11. Berlin; Braunkohle 22. 381—85. 1923.) FRANCKENSTEIN.

Franz Fischer, *Über die Trennung der höheren Phenole von den Kohlenwasserstoffen mittels überhitzten Wassers*. Die Homologen der Carbonsäure sind in W. wenig l., erhitzt man aber ein Phenol haltendes Teeröl mit W. im Autoklaven auf 200°, so werden die Kresole u. Xylenole von dem überhitzten W. zum größten Teil aufgenommen. Die Verss. wurden in senkrechten Blasautoklaven u. in wagerechten Autoklaven mit u. ohne Rührer durchgeführt. Weiter gelang es, die Extraktion in befriedigender Weise kontinuierlich zu gestalten. (Brennstoffchemie 4. 225—234. 1923. Mülheim-Buhr.) FRANCKENSTEIN.

F. W. Steere, *Neuere Verfahren der Ammoniakabsorption*. Beschreibung der direkten Verf. zur Gew. von NH<sub>3</sub> aus Koksofengas. Chem. Metallurg. Engineering 29. 717—18. 1923. Detroit [Mich.] FRANCKENSTEIN.

—, *Wärmeverluste der Rauchgase*. Angabe der Verluste in Kurvenform bezogen auf Temp. u. Gehalt an CO<sub>2</sub>. (Foundry 52. Beilage Nr. 510.) FRANCKENSTEIN.

Fritz Evers, *Die Oxydation des Braunkohlengasöls mit Ozon*. Vf. berichtet über HARRIES' Unterss. über die Oxydation des Braunkohlengasöls mit Ozon zu Fettsäuren. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 116. Siemensstadt.) JUNG.

Heinrich Caro, *Das Madruck-Verfahren*. Von der Gesellschaft für maschinelle Druckentwässerung ist eine Presse konstruiert worden, welche es ermöglicht, durch Beeinflussung des Torfkolloids unter Beimengung von Trockentorf von 30% H<sub>2</sub>O aus Rohrtorf ein Halbtrockengut von 50—60% H<sub>2</sub>O zu erzeugen. Außer zur Entwässerung von Torf wird das Verf. für die Entwässerung von kolloiden Ndd. wie SiO<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> von Kohlen- u. Klärschlamm vorgeschlagen. (Umschau 27. 483 bis 487.) FRANCKENSTEIN.

Arthur I. Franks, *Betrachtungen über Colorado-Schieferöle*. Vf. untersuchte die Schieferöle u. ihre einzelnen Fraktionen auf den Gehalt an S u. N, ebenso das Verh. dieser beim Crackprozeß. Ferner unterwarf er das Öl einer fraktionierten Dest. bei gewöhnlichem Druck, bestimmte die einzelnen Konstanten u. den Gehalt an ungesätt. Verb., S u. N u. untersuchte die bei der Dest. neu gebildeten Verb. Die Leicht- u. Mittelöle sind sehr stabil, während die über 300° sd. Öle sich zers. Die ungesätt. KW-stoffe werden abgebaut. Die schweren ungesätt. Bitumina gehen in gesätt. Verb. über. Die Fraktion bis 276° besteht in der Hauptsache aus Paraffinen u. Olefinen neben einigen organ. N-Basen, arom. Verb. u. Diolefinen u. Verb. von S u. N. Die schweren labilen Bitumina bestehen aus Verb., welche S, N (in großer Menge) u. O enthalten. (Chem. Metallurg. Engineering 25. 49—53. 731—35. 778—82. 1921. Golden [Col.], Colorado School of Mines.) FRANCKENSTEIN.

Gottfried Schneiders, *Erfahrungen bei dem Pechelbronner Erdölzechenbetriebe*. Die bei der Erdölgewinnung durch Schachtbau gemachten Erfahrungen u. Beobachtungen hinsichtlich Ergiebigkeit, Gasverhältnisse, Ölförderung, Rettungsmaßnahmen, Bewetterung, Beleuchtung, Ausbau der Strecke, Sprengung, Entzündungsgefahr werden besprochen. (Petroleum 20. 151—56. Berlin-Lichterfelde.) FRANCKENSTEIN.

**L. Gurwitsch, Zur Kenntnis des Säurevereinigungsprozesses von Erdölprodukten.** Bei der Best. der ungesätt. u. harzartigen Verbb. der in Bzn. gel. Erdöle mittels  $H_2SO_4$  kommt es vor, daß das Säurevol. nicht wie n. zu, sondern merklich abnimmt. Auf Grund von Verss. wurde festgestellt, daß die  $H_2SO_4$  mit den Harzstoffen äußerst labile Verbb. eingeht, die beim Stehen Säure abspalten. (Petroleum 19. 1239—41. 1923. Baku.) FRANCKENSTEIN.

**L. Edleann, Die Raffination des Erdöls mit verflüssigter schwefeliger Säure.** Vf. beschreibt die Geschichte der Gewinnung von Leuchtpetroleum, hinweisend auf die wichtigsten Eigenschaften u. kommt dann auf die Verwendung der  $SO_2$  als selektives Lösungsm. Beim Schütteln eines Leuchtölestillates aus Bustenarirohöl von D.<sup>16</sup> 0,8200 mit fl.  $SO_2$  u. Absetzenlassen bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die unterste aus der fl.  $SO_2$  u. den darin gel. Anteilen bestand. Nach Verdampfen der  $SO_2$  erhielt man aus der oberen Schicht ein nunmehr gereinigtes Destillat, D.<sup>16</sup> 0,803, während aus der unteren Schicht ein Extrakt, D.<sup>16</sup> 0,865, gewonnen wurde. Die  $SO_2$  löst daher die schweren Anteile aus der Leuchtölfraction heraus, u. diese gel. Anteile stellen nicht etwa nur die hochsd. Teile des Destillates dar, sondern ein Gemisch von KW-stoffen von ungefähr gleichen Siedegrenzen wie das gereinigte Destillat. Es wurde ferner festgestellt, daß die Grenz-KW-stoffe in fl.  $SO_2$  sehr schwer u. bei Temp. unter  $-10^\circ$  fast unl. sind, während die Naphthen-KW-stoffe bei niederer Temp. schwer l. sind, ihre Löslichkeit aber mit steigender Temp. schneller zunimmt als die der Grenz-KW-stoffe, ferner daß die arom. u. ungesätt. KW-stoffe aus den Leuchtölfractionen sowohl bei niederer wie bei höherer Temp. in jedem Verhältnis l. sind. Vf. bespricht dann weiter den Vorgang beim Vermischen eines Erdölestillates mit fl.  $SO_2$  u. führt einige Tabellen an, aus denen die Ergebnisse zu ersehen sind. Die Behandlungsweise mit fl.  $SO_2$  wurde dann auch auf Fraktionen von Schiefer- u. Braunkohlenteeren ausgedehnt, wobei gleiche Resultate festgestellt wurden. Aus den Schmierölestillaten entzieht die  $SO_2$  neben den arom. KW-stoffen auch die harzigen u. asphaltartigen Prodd. Die  $SO_2$  ist weiter geeignet, den Gehalt an S in S-haltigen Erdölprodd. herabzusetzen. Durch Behandlung der Braunkohlenteerdestillate mit  $SO_2$  werden die Hart- u. Weichparaffine restlos entfernt, so daß hierdurch die Gewinnung von tiefstockenden Ölen ermöglicht wurde. Zum Schluß werden zwei Anlagen beschrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 573—80; Metallbörse 13. 2069; Petroleum 19. 1195—1207.) FRCKST.

**Joseph D. Davis, Palmer B. Plaoe und G. S. Scott, Destruktive Destillation von Mischungen aus Öl und Kohle.** Möglichst fein gepulverte nasse Kohle wurde mit  $\frac{1}{4}$  des Gewichts Öl vermischt, darauf mit einem Überschuß an W. behandelt u. zu einer Paste geformt. Mit dem überschüssigen abgegossenen W. ging ein Teil der Asche mit ab. Diese Paste, „Amalgam“ genannt, wurde der Dest. unterworfen, andererseits wurde die Kohle u. das Öl für sich einzeln dest. Die Dest. wurde im elektr. Ofen bei 400, 500, 600, 700 u.  $800^\circ$  vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Es ergab sich, daß 1. Amalgame gegenüber Temp. empfindlicher sind als ihre Komponenten, 2. Amalgame weniger Rückstand aber mehr Gas geben, 3. das Gas besser ist als das aus Kohle u. Öl vereinigte Gas u. 4. Amalgame nicht mehr Leichtöl als ihre Komponenten ergeben, daß aber mehr Teer erzeugt wird, welcher reiner ist u. mehr Pech enthält. (Chem. Metallurg. Engineering 25. 1131—36. 1921. Pittsburg.) FRANCKENSTEIN.

**Leopold Singer, Über Silicagel.** Silicagel ist eine harte u. äußerst poröse  $SiO_2$  u. wird durch Mischen von Wasserglas u.  $H_2SO_4$ , Auswaschen u. Trocknen des entstandenen Hydrogels erhalten; für die verschiedenen Verwendungszwecke muß es dann noch aktiviert werden. Die Poren bilden ca. 41% des Gesamtvolum. u. hat 1 g eine innere Oberfläche von 450 qm. Silicagel vermag Erdölestillate völlig zu entschwefeln. Vf. beschreibt besonders die App. zur Absorption von

Gasen u. Raffination von Ölen. Silicagel dient ferner zur Entfernung der Kohlenstoffabscheidungen im Automobilmotor. (Petroleum 20. 279—83. Wien.) FRCKST.

W. Grosse, *Aus der Geschichte der sächsisch-thüringischen Braunkohlenteer- und Montanwachsindustrie*. Besprechung der wirtschaftlichen Verhältnisse der einzelnen in Frage kommenden Firmen. (Braunkohle 22. 625—33. 641—43. 666—69. 1923. Kiel.) FRANCKENSTEIN.

Oskar Arendt, *Benzin- und Schmieröl-Gewinnung nach Dr. Blümner im Großbetrieb*. Es wird jetzt eine Großanlage errichtet, die nach dem Verf. BLÜMNER arbeitet. Dieses beruht darauf, daß Teere, Öle u. dgl. in einem mit einer Metallschmelze teilweise gefüllten Autoklaven bei einer Temp. von 450—500° behandelt werden. Die Anlage leistet pro Tag 200 l Bzn. Auch Rohöle, Gasöle lassen sich bis zu 70% in Benzin überführen. (Petroleum 19. 1285—86. 1923. Berlin.) FRCKST.

—, *Luftbewegung in Trockenöfen*. Beim Trocknen von Holz u. anderen Materialien ist es unbedingt erforderlich, für gute Bewegung der Luft zu sorgen, da sonst die an einer Stelle ausgetriebene Feuchtigkeit an anderer Stelle sich niederschlägt. In modernen Anlagen wird die in einem Heizrohrsystem angewärmte Luft durch Ventilatoren durch den Trockenofen gesaugt. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 711—12. 1923.) FRANCKENSTEIN.

H. P. Wilkinson jr., *Bestimmung der flüchtigen Bestandteile in Kohlen*. Vf. schlägt vor, die Best. mit einer 100 g Probe im elektr. Ofen aus Silicatsteinen vorzunehmen. (Chem. Metallurg. Engineering 25. 925. 1921. Toledo [O.]) FRCKST.

Hans Bähr, *Die Reaktionsfähigkeit (Verbrennlichkeit) von Koks*. Das vom Vf. ausgearbeitete Verf. beruht auf der Best. der Gaszus. bei der Vergasung von Koks unter Innehaltung einer ganz bestimmten Temp. u. wird in einem elektr. heizbaren stehenden Quarzröhrenofen durchgeführt. Vf. sagt, je mehr C durch eine bestimmte Menge O<sub>2</sub> zur Vergasung gebracht werden kann, um so reaktionsfähiger ist der Koks; aus dem Verhältnis von C zu O<sub>2</sub> in den C—O<sub>2</sub>-haltigen Gasanteilen ist daher die

Rk.-Fähigkeit nach der Formel  $\left(100 \cdot \frac{0,0538 (\% \text{ CO}_2 + \% \text{ CO})}{0,0714 \% \text{ CO} + 0,1428 \% \text{ O}_2} - 37,5\right) \cdot 2,6667$  in % zu errechnen. Aus den Verss. geht hervor, daß 1. der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen überhaupt keine Rolle spielt, da außer mit n. Koks auch mit nachträglich bei 1000° ausgeglühtem Koks gearbeitet wurde, daß 2. eine Wrkg. der Porosität kaum zu erkennen ist, 3. die Kohlenstoffmodifikationen den größten Einfluß auf die Rk.-Fähigkeit ausüben, 4. daß Fe einen katalyt. Einfluß ausübt u. 5. durch Fe-Zusatz aus jeder verkockbaren Kohle auch bei höherer Temp. ein reaktionsfähiger Koks zu erzielen ist. (Stahl u. Eisen 44. 1—9. 39—48. Bochum.) FRCKST.

F. Bauriedel, *Zur Schwefelbestimmung in Braunkohlen*. Vf. fand bei Vergleich der Verf. nach ESCHKA, BRUNCK u. LANGBEIN die Annahme SEELS (Braunkohlenarchiv 1921. Heft 1), daß die Methode ESCHKA bei Braunkohlen mit über 2% S unbrauchbar sei, nicht bestätigt. (Chem.-Ztg. 48. 122. Peine.) JUNG.

Richard von Dallwitz-Wegner, *Eine neue einfache und universelle Schmierölprüfweise*. Bei der Beurteilung des Schmierwertes von Schmierölen genügt es nicht, die Zähigkeit u. D. allein zu bestimmen, sondern es ist unbedingt erforderlich, auch die *Benetzungskraft* eines Öles zu ermitteln, da sie von sehr großem Einfluß auf die Lagerreibung ist. Die Lagerreibung ändert sich nicht nur umgekehrt proportional mit der Benetzungskraft, sondern viel schneller, da der Zwischenraum zwischen Zapfen u. Lager sich in der Richtung der Benetzungskraft ändert. Von der Benetzungskraft ist die Schmierergiebigkeit abhängig. Vf. hat einen neuen App. zur Messung der Benetzungskraft konstruiert. Wird auf einer sauberen u. glatten Metallfläche Öl so ausgebreitet, daß es ohne Spannung aufliegt, u. mittels eingetauchter Glascapillare hochgesaugt, so wird das Öl nach Nachlassen des

Saugens eine bestimmte Steighöhe  $h_1$  in der Capillare einnehmen. Wird dann die Capillare auf eine ölfreie Fläche gesetzt, so entsteht die Benetzungskraft zwischen Öl u. Metall, die das Öl aus der Capillare herausaugt. Wiederholt man diesen Vorgang, so wird schließlich eine Steighöhe  $h_2$  erreicht, die nicht weiter sinkt. Mittels eines Saugringes aus gleichem oder anderem Metall wie die Grundfläche kann der Prozeß beschleunigt werden. Aus den beiden Steighöhen  $h_1$  u.  $h_2$  ist die Benetzungskraft  $\beta$  nach der Formel  $\beta = s d/4 (h_1 - h_2)$  mg/mm zu errechnen, worin  $s$  = spezif. Gew. des Öles u.  $d$  = Durchmesser der Capillare ist. Mittels dieses App. ist es möglich, jeweilig die Metalle, aus denen Welle u. Lagerschalen o. dgl. bestehen, gegen eine Ölart zu prüfen. Der App. wird von der Firma R. JUNG A.-G. in Heidelberg geliefert. (Petroleum 19. 1247—53. 1923. Neckargemünd.) FROCKST.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie, sowie Ölschieferuntersuchung und -Verarbeitung in den Jahren 1920 und 1921.* (Vgl. S. 841.) Fortsetzung des Fortschrittsberichtes. (Petroleum 20. 83—95. 122—23. 159—64. 194—204. 234—45. 283—84. Wien.) FRANCKENSTEIN.

T. E. Perks, *Die Bestimmung von Phosphin in Acetylen.* Vf. erörtert einige Fehlerquellen, die dem Verf. von LUNGE u. CEDERKREUTZ zur Best. von Phosphin in Acetylen aus Calciumcarbid des Handels anhaften, u. deren Beseitigung. (Analyst 49. 32—33. Wellington [New Zealand].) RÜHLE.

Chemische Fabrik Blänsdorf & Co. G. m. b. H., Berlin-Wilmersdorf, *Brikettbereitung, insbesondere aus Brennstoffen jeder Art, Erzen usw. unter Verwendung eingedickter Zellstoffablauge als Bindemittel*, dad. gek., daß dem Brikettiergut außer der eingedickten Zellstoffablauge oder gel. Zellpech ein wasserbindender Zuschlag, wie Zement,  $\text{CaSO}_4$  u. dgl. u. ein die Wasserbeständigkeit der Zellstoffablauge herbeiführendes Al-Salz beigemischt werden. — Zur Erzielung der Wasserbeständigkeit können auch essigsäure oder ameisensaure Tonerde zugesetzt werden. Man kann das Bindemittel in pulverförmigem Zustand herstellen, indem man  $\text{CaSO}_4$  oder Zement mit zur Trockne eingedickter Zellstoffablauge u. dem organ. Tonerdesalz vermischt. Die M. wird bei der Verwendung als Bindemittel mit der geringst möglichen Menge W. angefeuchtet. (D. R. P. 383905 Kl. 10b vom 10/7. 1921, ausg. 19/10. 1923.) RÖHMER.

Ernst Chur, Dahlhausen, Ruhr, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung der Bestandteile des Teers unmittelbar aus den Destillationsgasen* unter stufenweisem Kühlen der Gase, dad. gek., daß in jeder Stufe die Kondensate dest. u. mit den Gasen rektifiziert u. rückgekühlt werden. — In der ersten Stufe wird das niedergeschlagene W. von dem Kondensat getrennt u. abgeleitet, das W. kann vor der Verarbeitung auf  $\text{NH}_3$  dem letzten Destillierapp. zugeführt werden. Die zur Ausführung des Verf. dienende Anlage wird aus mehreren hintereinander geschalteten Vorr. gebildet, von denen jede aus einer Rektifikationskolonne besteht, der ein Gaskühler u. ein Destillationsapp. vorgeschaltet sind. (D. R. P. 383793 Kl. 26d vom 27/2. 1921, ausg. 18/10. 1923.) RÖHMER.

Heinrich Bruns, Rauxel, *Schlußkühlung von Gas vor den Benzolwaschern*, dad. gek., daß das aus den Bzl.-Waschern entfallende, mit Bzl. angereicherte Waschöl dem Gase zur direkten Berieselung im Gegenstrom zugeführt wird u. das Gas aus Öleintrittstemp. unter eigener Erwärmung abkühlt. — Zur Verstärkung der Kühlwrg. kann dem aus den Bzl.-Waschern entfallenden Waschöl ein Teil des aus dem Berieselungskühler entfallenden Waschöls nach Rückkühlung beigegeben werden. (D. R. P. 383795 Kl. 26d vom 15/11. 1922, ausg. 18/10. 1923.) RÖHMER.